

SÉRIE A, N° 1762

N° D'ORDRE :

2628

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

René BOUSSET

1^{re} THÈSE. — CHLORHYDRATE DE PINÈNE. CHLORURE DE BORNILMAGNÉSIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **17 DEC. 1937** *devant la Commission d'Examen.*

M^{me} RAMART-LUCAS, *Présidente.*

MM. DUPONT.

E. DARMOIS.

} *Examineurs.*

BORDEAUX
IMPRIMERIE BIERE

18, Rue du Peugue

1937



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 1762

N° D'ORDRE :

2628

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

René BOUSSET

1^{re} THÈSE. — CHLORHYDRATE DE PINÈNE. CHLORURE DE BORNILMAGNÉSIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **17 DEC. 1937** devant la Commission d'Examen.

M^{me} RAMART-LUCAS, *Présidente.*

MM. DUPONT.

E. DARMOIS.

} *Examineurs.*

BORDEAUX
IMPRIMERIE BIERE

18, Rue du Peugue

1937

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires</i>	H. LEBESGUE.	PÉCHARD.	MARCHIS.	ABRAHAM.
	A. FERNBACH.	FREUNDLER.	VESSIOT.	Ch. FABRY.
	Emile PICARD.	AUGER.	PORTIER.	LÉON BERTRAND.
	LÉON BRILLOUIN.	BLAISE.	MOLLIARD.	WINTREBERT.
	GUILLET.	DANGEARD.	LAPICQUE.	DUBOSCO.
		LESPIEAU.	G. BERTRAND.	BOHN.

PROFESSEURS

M. CAULLERY...	T Zoologie (Evolution des êtres organisés).	M ^{me} RAMART	
G. URBAIN	T Chimie générale.	LUCAS	T Chimie organique.
Emile BOREL ..	T Calcul des probabilités et Physique mathématique	H. BÉGHIN	T Mécanique physique et expérimentale.
Jean PERRIN ...	T Chimie physique.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
E. CARTAN	T Géométrie supérieure.	PAUTHENIER ..	Physique (P. C. B.).
A. COTTON	T Recherches physiques.	De BROGLIE ...	T Théories physiques.
J. DRACH	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
Charles PÉREZ ..	T Zoologie.	P. JOB	Chimie générale.
E. RABAUD	T Biologie expérimentale.	LABROUSTE	Physique du Globe.
M. GUICHARD ...	Chimie minérale.	PRENANT.....	T Anatomie et histologie comparées.
Paul MONTEL...	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM.	T Botanique.	COMBES	T Physiologie végétale.
G. JULIA.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	GARNIER.....	T Mathématiques générales.
C. MAUGUIN....	T Minéralogie.	PÉRÈS	Mécanique théorique des fluides.
A. MICHEL-LÉVY	T Pétrographie.	HACKSPILL	Chimie (P. C. B.).
H. BÉNARD	T Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER.....	T Physiologie générale.
A. DENJOY.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT	Technique aéronautique.
L. LUTAUD	T Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH..	T Physique.	G. RIBAUD	T Hautes températures.
G. BRUHAT.....	Physique.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS ...	Enseignement de Physique.	GAULT	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE ..	T Physique générale et Radioactivité.	CROZE	Recherches physiques.
A. DUFOUR	T Physique (P. C. B.).	DUPONT	T Théories chimiques.
L. DUNOYER ...	Optique appliquée.	LANQUINE	T Géologie structurale et Géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND	T Botanique.	VALIRON.....	Mathématiques générales.
M. JAVILLIER...	Chimie biologique.	BARRABÉ	Géologie structurale et géologie appliquée.
L. JOLEAUD	Paléontologie.	MILLOT	Biologie animale (P.C.B.).
ROBERT-LÉVY ..	T Physiologie comparée.	F. PERRIN	Théories physiques.
F. PICARD	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	VAVON	Chimie organique.
Henri VILLAT ..	T Mécanique des fluides et applications.	G. DARMOIS ...	Calcul des Probabilités. et Physique-Mathématique
Ch. JACOB	T Géologie.	CHATTON	T Biologie maritime.
P. PASCAL	T Chimie minérale.	AUBEL	Chimie biologique.
M. FRÉCHET....	T Calcul différentiel et Calcul intégral.	Jacques BOURCART	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. ESCLANGON..	T Astronomie.	Mme JOLIOT-CURIE	Physique générale et Radioactivité.
		PLANTFOL	Biologie végétale (P.C.B.).
		CABANNES	Enseignement de Physique.
		GRASSÉ.....	Biologie animale (P.C.B.).
		PRÉVOST.....	Chimie (P.C.B.).

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire D. TOMBECK.



A MADAME RAMART-LUCAS

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

A MONSIEUR G. DUPONT

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

A MONSIEUR E. DARMOIS

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Hommage de ma respectueuse gratitude.

Introduction

« Les études faites avec des corps optiquement actifs sont parfois plus laborieuses qu'avec les racémiques, mais si on les réussit, elles conduisent à des raisonnements et à des résultats, à mon avis irréfragables. »

M. DELÉPINE.

De l'abondante littérature où le corps solide issu de la chlorhydratation de l'essence de térébenthine est étudié sous les noms de camphre artificiel, chlorhydrate de térébenthène, chlorhydrate de pinène, chlorure de bornyle, il convient de dégager les dates marquantes de son histoire :

1802 : sa découverte par Kind (1).

1818 : son analyse qualitative (C, H, Cl) par Houton Labillardière (6).

1831 : son analyse quantitative ($C_{10}H_{17}Cl$) par Dumas (8).

1906 : sa structure de chloro-2-camphane par Houben (49), puis Hesse (52).

Disons immédiatement que cette structure chloro-2-camphane était, bien antérieurement au travail de Hesse, attribuée au chlorhydrate solide de pinène, et que, d'autre part, Hesse crut pouvoir conclure de ses expériences à un résultat plus précis, lui-même admis déjà, mais sans arguments sérieux par certains chimistes, à savoir que le chlorhydrate de pinène est le chlorure du bornéol (exo).

Hesse fait, après Houben, le dérivé magnésien du chlorhydrate de pinène. Ce magnésien hydrolysé donne du camphane. Oxydé puis hydrolysé, du bornéol et l'on sait oxyder le bornéol en camphre.

Or dans cette famille de terpènes bicycliques du type camphane, le camphre doit être pris comme repère de structure, car l'étude de ses produits de dégradation, ainsi que sa synthèse totale dont les deux étapes essentielles furent franchies par Haller et Komppa sont des épreuves suffisantes pour qu'on admette la formule de Bredt, celle de l'oxo-2-camphane.

A cette cétone correspondent deux alcools, les bornéols $C_{10}H_{17}OH$ (hydroxy-2-camphanes) stéréoisomères et que nous distinguerons avec Bredt sous les noms d'endo et d'exobornéols, conservant l'expression bornéol sans préfixe lorsque nous ne voudrions ou ne pourrions spécifier. Terminologie à la fois plus précise et plus commode que celle généralement employée et dans laquelle l'endobornéol est nommé isobornéol, tandis que le mot bornéol y désigne tantôt l'exobornéol, tantôt un mélange des deux isomères.

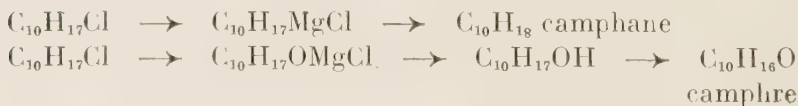
La correspondance entre bornéols et camphre est établie dans les deux sens : l'oxydation des deux bornéols donne du camphre, la réduction du camphre fournit un mélange des deux bornéols.

Théoriquement, à chacun de ces deux bornéols doit correspondre un dérivé chloré et nous devrions connaître deux chloro-2-camphanes, $C_{10}H_{17}Cl$, le chlorure d'exobornyle et le chlorure d'endobornyle. La littérature décrit différents corps $C_{10}H_{17}Cl$: deux d'entre eux notamment ont été proposés comme les chlorures des bornéols.

le chlorhydrate solide de pinène F 120 136 (139-140)
(comme chlorure d'exobornyle)

le chlorhydrate solide de camphène F 145 165
(comme chlorure d'endobornyle).

Hesse effectuant sur ces deux corps les suites de réactions :



montre donc que chacun d'eux est un chloro-2-camphane. Mais de plus il trouve que le bornéol formé à partir du chlorhydrate de pinène est de l'exobornéol presque pur, tandis que

le bornéol provenant du chlorhydrate de camphène est de l'endobornéol. Par conséquent, dit-il, le chlorhydrate de pinène est bien le chlorure d'exobornyle; celui de camphène le chlorure d'endobornyle.

Cependant M. E. Darmois (84) soumettant à l'examen polarimétrique différentes fractions de bornéol obtenu par oxydation du magnésien du bromhydrate de pinène, trouve que ce bornéol de synthèse est formé d'endo et d'exobornéols en quantités sensiblement égales et MM. Vavon et Peignier (119) oxydant à basse température le magnésien du chlorhydrate de pinène obtiennent un alcool qu'ils parviennent à fractionner en 50% d'exo et 50% d'endobornéols.

D'autre part, après Hesse, il ne fut plus question, du moins à notre connaissance, du magnésien du chlorhydrate de camphène ni par suite de son produit d'oxydation.

Nous venons de résumer la question : passage de $C_{10}H_{17}Cl$ à $C_{10}H_{17}OH$ par la réaction de Grignard.

Le passage inverse de l'alcool au chlorure fut essayé pour la première fois par Berthelot (12). Traitant du bornéol (exo) par une solution aqueuse, saturée à froid d'HCl, dix heures à 100° en tube scellé, il obtient entre autres produits un dérivé chloré qu'il nomme chlorure de bornyle. Kachler et Spitzer (16) traitent le bornéol (exo) par PCl_5 et obtiennent un chlorure F. 156-157 qu'ils trouvent identique au chlorhydrate de camphène. Et après eux, différents auteurs, effectuant la même réaction, obtiennent aussi des chlorures qu'ils considèrent tantôt comme exobornyliques, de par leur origine, tantôt comme endobornyliques, à cause de leurs points de fusion, lesquels points de fusion variables d'un auteur à l'autre, sont cependant toujours nettement supérieurs au plus haut point de fusion accordé au chlorhydrate de pinène. Pour Aschan (89) l'action de PCl_5 sur l'exobornéol donne le chlorure d'exobornyle F. 157-158; sur l'endobornéol, le chlorure d'endobornyle F. 153-155, tandis que pour Fischer (88) l'action de HCl ou de PCl_5 sur l'exobornéol donne un mélange des chlorures d'exo et d'endobornyle.

Remarquons surtout que par substitution à l'hydroxyle des bornéols, d'un atome de Cl, on n'a jamais obtenu que des

corps fondant environ 20° plus haut que le chlorhydrate de pinène. Ils en diffèrent aussi par un autre caractère : la facilité avec laquelle ils perdent de l'HCl, ce qui les rapprocherait aussi du chlorhydrate de camphène, mais les distingue absolument du chlorhydrate de pinène pour lequel, selon l'expression d'un pharmacien (112) le Cl est protégé dans le noyau « comme dans un château fort ».

Au surplus cette stabilité remarquable du Cl dans le chlorhydrate de pinène, propriété qui le distingue indiscutablement de tous les chlorures terpéniques, et singulièrement du chlorhydrate de camphène, est attestée par le nombre de publications — nous avons compté jusqu'en 1934, 18 mémoires et 53 brevets — dont l'objet est sa déchlorhydratation en camphène.

Ainsi, aucun des résultats jusqu'alors obtenus, tant pour le passage du dérivé chloré à l'alcool que pour le passage inverse, ne permet d'assimiler le chlorhydrate de pinène au chlorure d'exobornyle, ni le chlorhydrate de camphène au chlorure d'endobornyle. Et l'on pressent la possibilité de deux sortes d'obstacles qui maintiennent l'obscurité sur ce point :

1° *Une transposition partielle — ou totale —* au cours de ces réactions. Le chlorure d'exobornyle pur pourrait très bien lors de la réaction de Grignard donner un mélange de chlorures d'exo et d'endobornylmagnésium. Notons même que cette possibilité de transposition est implicitement admise par ceux qui assimilent le chlorhydrate de camphène au chlorure d'endobornyle. En effet, la chloruration de l'exobornéol donne un produit de haut point de fusion analogue ou identique au chlorhydrate de camphène; et, d'autre part, selon Hesse, le magnésien du chlorhydrate de camphène oxydé fournit de l'endobornéol.

2° *Il se peut que chacun des chlorures décrits soit un mélange d'isomères difficilement séparables.* Ces deux obstacles (transposition, non individualité stéréochimique des chlorures considérés) ne s'excluent pas, d'ailleurs, l'un l'autre.

Meerwein, Emster et Joussen (108) et (109) considèrent qu'il existe entre les différents chlorhydrates ou chlorures $C_{10}H_{17}Cl$ obtenus par chlorhydratation du pinène et du

camphène, lorsqu'ils sont fondus ou en solution, un équilibre d'isomérisie.

Distinguant un chlorhydrate primaire de camphène F. 125-127 (CHCl) un chlorure d'endobornyle F. 161°5 (IsCl) issu également du camphène, et un chlorure d'exobornyle BCl F. 127-128 (chlorhydrate solide de pinène) ils trouvent que l'équilibre entre ces trois corps dépend surtout de la température, mais aussi du solvant. L'équilibre se trouve à température ordinaire largement du côté BCl. La transposition dans le sens $\text{CHCl} \rightarrow \text{IsCl} \rightarrow \text{BCl}$ est exothermique; BCl est par suite le plus stable, CHCl le moins stable des trois. A température croissante l'équilibre se déplace en faveur IsCl et CHCl. La transposition réversible $\text{CHCl} \rightleftharpoons \text{IsCl}$ se produit facilement et déjà à température ordinaire. Celle $\text{BCl} \rightleftharpoons \text{IsCl}$ très difficilement et seulement à haute température.

Ces transpositions se conduisent monomoléculairement. Elles sont de vrais déplacements atomiques intramoléculaires et ne peuvent pas être ramenées à une élimination et réadaptation d'HCl. Elles ne se produisent qu'après ionisation préalable et constituent, par suite, simplement, un regroupement du cation.

Cette théorie de Meerwein, soutenue expérimentalement par un grand nombre de mesures, et illustrée de multiples courbes, nous semble surtout explicative de l'instabilité des chlorhydrates de camphène, plus particulièrement étudiés par les auteurs. Pour les relations entre IsCl et BCl qui nous intéressent spécialement ici, les résultats sont moins nets et les auteurs concluent seulement à une analogie entre leur équilibre et celui des chlorhydrates de camphène, après avoir remarqué que l'étude de la transposition $\text{IsCl} \rightleftharpoons \text{BCl}$ était rendue difficile par des phénomènes accessoires, et qu'ils espéraient obtenir de ce côté de meilleurs résultats avec les bromures ou bromhydrates correspondants.

En tout cas, si nous extrayons de leur dissertation ce qui concerne la nature du « chlorhydrate solide de pinène », ce corps serait, à la température ordinaire, du chlorure d'exo-

bornyle à peu près pur. A température plus élevée, il se transposerait partiellement en chlorure d'endobornyle : pour fixer les idées, au voisinage de sa température de fusion, il serait formé de 97 % de chlorure d'exo et de 3 % de chlorure d'endobornyles. Sa composition, lorsqu'il est dissous, varierait avec le solvant, et lorsqu'il est engagé dans une réaction chimique, avec la nature et l'état d'ionisation des réactifs. Par exemple, traité en milieu alcoolique par un alcoolate alcalin, il perd directement, sans changer de structure, son HCl et donne ainsi le *bornylène*, tandis que sous l'action d'un phénolate alcalin, en milieu phénolique, il ne se déchlorhydrate qu'après s'être transposé en chlorure d'endobornyle, puis en chlorhydrate primaire de camphène, lequel enfin se dissociera en HCl et *camphène*.

Ainsi s'explique notamment que différents chimistes préparant et purifiant le chlorhydrate de pinène par exemple dans des conditions apparemment identiques lui attribuent néanmoins des points de fusion fort différents.

Il suffit en effet d'une très légère différence de composition entre leurs produits pour que ceux-ci aient des températures de fusion assez éloignées, la constante cryoscopique du chlorhydrate de pinène étant très élevée, de l'ordre de 500 d'après Le Fèvre (154), la plus haute constante cryoscopique connue avant qu'on déterminât celle de la camphénylone qui atteint 600¹.

Cela explique aussi, à notre sens, l'étrangeté de certaines publications concernant ce chlorhydrate de pinène (81) et (110) notamment, dont l'interprétation théorique eût été bien difficile, si les résultats expérimentaux n'avaient été controuvés.

Il convient, en résumé, de considérer le chlorhydrate de pinène comme un mélange d'isomères en proportions variables avec son état interne (température), sa situation extérieure (solvant, réactifs), peut-être son âge.

Compte tenu de la restriction déjà faite, nous le nommons désormais « *chlorure de bornyle* » non seulement pour nous

1. Dulong, *Contribution à l'étude de quelques cétones terpeniques*, Edit. Delmas, Bordeaux, 1934.

conformer à l'usage, mais pour d'autres raisons plus sérieuses. Il se comporte chimiquement comme un véritable chlorure d'alcoyle, et non pas comme un chlorhydrate. Il n'a plus, car ses dérivés n'ont jamais, la structure pinanique alors que Aschan (99) a isolé, à basse température, un corps $C_{10}H_{17}Cl$ qui, sous l'action de l'aniline, perd son HCl en restituant le pinène non transposé. A ce corps, il convient de laisser la dénomination chlorhydrate de pinène. C'est lui qui se forme directement sous l'action HCl sur le pinène — ou le nopinène — et se transpose ensuite exothermiquement en chloro-2-camphane.

L'appellation « *chlorure de bornyle* » n'est en contradiction avec aucun fait et elle se prête beaucoup mieux que l'expression synonyme « *chloro-2-camphane* » à la désignation du dérivé magnésien notamment, qui se nommera dès lors : chlorure de bornylmagnésium.

Tel est, d'un point de vue analytique, le résumé succinct des recherches concernant ce corps. Est-il, d'autre part, susceptible de se prêter à des synthèses intéressantes ?

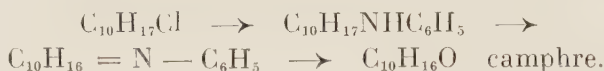
Nous avons déjà insisté sur ce fait que son atome de Cl était extrêmement peu mobile et de nombreux essais sont pour cela restés infructueux. En général, si l'on soumet le chlorure de bornyle à des réactifs déshalogénants, ou bien il ne réagit pas, ou bien il perd de l' HCl en donnant le plus souvent du camphène, parfois un mélange de camphène et de bornylène, dans certains cas du bornylène seul.

Cependant, sous l'action du sodium à chaud ; il répond normalement à la réaction de Würtz, par la formation de dibornyle $C_{10}H_{17}-C_{10}H_{17}$ ainsi que le constatèrent pour la première fois Etard et Mecker (31).

La réaction de Friedel et Crafts qui lui fut appliquée par Konowalow (40) permit à ce chimiste d'obtenir le phényl-bornyle : $C_{10}H_{17} - C_6H_5$ carbure liquide.

Ulmann (85) par l'action de l'aniline à chaud, isola la bornylaniline $C_{10}H_{17}.NH.C_6H_5$. Cette même réaction fut répétée par différents chimistes : l'un d'eux Ritter (165) sous le

titre « Une nouvelle synthèse du camphre » publie la suite de réactions :



Plusieurs brevets concernant l'obtention d'éthers bornyliques d'acides aliphatiques, par chauffage sous pression de ces acides avec du chlorure de bornyle et en présence de catalyseurs variés. Ce n'est qu'exceptionnellement que le produit est exempt de camphène, et ces réactions s'interprètent par la déchlorhydratation du chlorure de bornyle en camphène, suivie de l'éthérification de ce carbure en sels bornyliques.

Les véritables synthèses réalisées à partir du chlorure de bornyle, nous voulons dire celles qui résultent de la substitution de son atome de Cl, sans modification du noyau, par un groupement étranger, sont dues à l'application de la réaction de Grignard; non sans difficulté au début, puisque ce savant lui-même ne parvint dans ses premières tentatives (43) qu'à obtenir des traces de chlorure de bornylmagnésium.

C'est Houben (49) qui réussit le premier à faire réagir le magnésium sur ce dérivé halogéné. Ayant étudié le produit d'hydrolyse, il y trouva du camphane, du bornéol qui résultait d'une oxydation partielle, et du dibornyle identique à celui d'Etard et Mecker. Ce dibornyle provient de ce qu'une partie du produit est déshalogénée selon la réaction de Würtz.

Houben soumit ensuite ce magnésien à l'action du gaz carbonique et obtint ainsi l'acide camphane-2-carbonique. Puis il prépara de même (56) par fixation : de SO_2 , l'acide camphane-2-sulfonique; de soufre, le thiorbornéol; de sulfure de carbone, l'acide camphane-2-dithiocarbonique; ces mêmes opérations étant vers la même époque réalisées par Borsche et Lange (55). En 1907, ayant fait agir sur ce même magnésien la méthylformanilide, Houben (59) obtient l'aldéhyde terpénique bicyclique de formation normale, l'aldéhyde bornylformique $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{CHO}$, laquelle s'oxyde aisément en l'acide correspondant.

Il identifie cette aldéhyde avec celle qu'avait obtenue

Ruzicka par ozonisation de l' α -méthylfenchène : les semicarbazones ont le même point de fusion. Ajoutons que Houben considère cette aldéhyde comme exobornylique et que, sans doute selon les idées de Hesse, il se propose d'obtenir son isomère endo en répétant la même réaction sur le magnésien du chlorhydrate de camphène (chlorure d'endobornyle d'après Hesse), mais ce projet ne semble pas avoir eu de suite.

La recherche des dérivés endo et exobornyliques est aussi effectuée par Barbier, Grignard et Bellet dans le cas de l'acide camphane-carbonique. Par l'action du cyanogène sur le chlorure de bornylmagnésium, Grignard et Bellet (94) obtiennent le bornyl-nitrile, lequel hydrolysé donne un acide F. 88-89 que les auteurs considèrent comme stéréoisomère de celui qui provient de la carbonatation directe du magnésien et qui fond vers 76-78.

Dans une autre communication (98) partant de chlorures de bornyle (solides) préparés l'un par chlorhydratation du pinène sans solvant, l'autre par distillation du produit de la chlorhydratation en milieu alcoolique et qu'ils estiment différents parce que l'un fond à 126° et l'autre à 127°, Barbier et Grignard préparent leurs magnésiens sur lesquels ils fixent CO₂ et obtiennent des acides camphane-carboniques de points de fusion F. 76-78 pour l'un, F. 73-74 pour l'autre, de signes optiques différents et qui s'isomérisent avec une vitesse différente, en deux autres acides F. 86-87 et F. 88-89; ces derniers, de même signe optique et considérés par les auteurs comme identiques.

Reychler (61) avait soumis en 1907 le chlorure de bornylmagnésium à l'action de la monochloracétone, et avait obtenu un liquide dont il présuma qu'une fraction E/760 : 217.225 contenait de la bornylacétone car son analyse élémentaire (C, H, Cl) correspondait à celle d'un mélange de ce corps avec du chlorure de bornyle : de toute façon, les rendements auraient été extrêmement faibles, en bornylacétone non isolée.

Faibles aussi sont les rendements des condensations du chlorure de bornylmagnésium avec :

le chlorure d'acétyle.....	bornylméthylcétone	7 %
— — d'isovaléryle....	bornylisovalérylcétone	13 %
l'aldéhyde benzoïque	bornylphénylcarbinol	12 %
le pipéronal	bornylpipéronylcarbinol	20 %

mais les produits furent isolés, analysés et caractérisés. Par contre, l'action de l'aldéhyde acétique et de l'acétone sur le même magnésien ne donna pas de résultat certain. Et dans tous les cas, il fut constaté la prédominance de carbures : dibornyle, camphane, bornylène¹.

En résumé, il résulte de ces travaux que le chlorure de bornylmagnésium s'additionne aisément des molécules simples telles que O₂, CO₂, notamment, qu'il se prête beaucoup moins bien aux condensations avec les groupements fonctionnels organiques.

Malgré les multiples difficultés qu'elles présentent, ces synthèses ayant pour origine le chlorure de bornylmagnésium, offrent l'intérêt de produire, si l'on part d'une matière première optiquement active — et il se trouve que la nature l'offre par l'essence de pin d'Alep et celle du pin maritime sous ses deux variétés — à des corps généralement *cristallisés* et toujours *doués eux-mêmes d'activité optique*.

La possibilité théorique de l'existence de quatre formes isomères du chlorure de bornyle :

chlorures d'exobornyle droit et gauche, chlorures d'endobornyle droit et gauche, d'une part; l'éventualité, d'autre part, d'une transposition partielle au cours des réactions de substitution dans lesquelles il entre en jeu, explique la complexité des dérivés obtenus. Mais cette complexité n'est pas *a priori* inextricable, car, en compensation, ces dérivés sont susceptibles du meilleur mode de fractionnement — la cristallisation — et du meilleur guide au cours de ce fractionnement — l'examen polarimétrique. Nous estimons donc que toute synthèse essayée en partant du chlorure de bornylmagnésium devra supposer dans le produit réactionnel l'exis-

1. Chatterjee (thèse, Nancy, 1928) avec notre collaboration.

tence des quatre isomères prévus, dont l'isolement comportera trois temps :

Séparation de ces isomères des produits secondaires (purification chimique).

Séparation en isomères endo et exo, par cristallisation, par exemple jusqu'à ce que des fractions consécutives manifestent la même dispersion rotatoire (purification géométrique).

Séparation des isomères optiques, rendue possible par la prédominance de l'un d'eux (cristallisation jusqu'à pouvoir rotatoire constant) (purification optique).

Bien entendu, cette étude ne sera possible pratiquement que lorsque les rendements seront suffisants. La séparation des formes endo et exo du bornéol de synthèse n'a pu être effectuée que parce que le rendement de l'oxydation du magnésien était excellent, encore fut-elle facilitée par la connaissance préalable des deux alcools, car dans le cas analogue des acides camphane-2-carboniques, elle ne semble pas encore réalisée.

De plus, l'isolement de l'un des dérivés bornyliques, exo par exemple, à l'état pur n'est-elle vraiment certaine que lorsqu'il est, par quelque propriété, nettement et pour le mieux qualitativement, différent de son isomère.

Il en est ainsi, singulièrement, dans le cas des acides camphane.2.carbonyle.o.benzoïques que nous avons récemment obtenus avec des rendements presque quantitatifs, par la condensation du chlorure de bornylmagnésium avec l'anhydride phtalique. Sous l'action de certains réactifs, l'un seulement des isomères géométriques se cyclise en camphane.2.carbonyle.o.benzoyle aisément séparable sous cette forme, tandis que l'autre, acide stable, est ainsi isolé.

Auquel de ces dérivés convient-ils d'attribuer la structure exo par exemple ? Cette question, nous l'avons vue au sujet du passage réciproque chlorure de bornyle $\rightleftharpoons$ bornéol, par suite de la constante possibilité de transposition, est purement conventionnelle. Si les chimistes qui s'en sont occupés ont presque toujours considéré le chlorhydrate de pinène comme

principalement ou totalement formé de chlorure d'exobornyle, bien que l'action de PCl_5 par exemple sur l'exobornéol donnât toujours un chlorure analogue au chlorhydrate de camphène, c'est-à-dire, selon eux, endobornylique, c'est nous semble-t-il à la suite de ce raisonnement : à la température du laboratoire, le bornéol (exo) est plus stable que l'isobornéol (endo); le chlorhydrate de pinène est beaucoup plus stable que le chlorhydrate de camphène; donc le chlorhydrate de pinène est exo, celui de camphène endobornylique et le passage du bornéol au dérivé chloré se fait avec transposition.

Autrement dit, entre deux corps considérés comme isomères bornyliques, ils nommèrent, et nous nommerons avec eux, exo le plus stable, endo le moins stable des deux. Et corrélativement, lorsqu'une réaction conduira de l'isomère le plus stable à un dérivé moins stable que son propre isomère, nous dirons qu'il y eut transposition.

Dans l'exposé de nos propres recherches expérimentales, nous indiquerons des essais qui se rapportent aux différentes questions que nous avons envisagées dans cette introduction. Les premiers d'entre eux ayant été effectués vers 1921-1922, certains ont été confirmés depuis lors par les publications d'autres auteurs : nous les mentionnerons cependant, parce que, en cette matière où la divergence des résultats indiqués est fréquente, les concordances ne sont pas inutiles. Nous mentionnerons aussi des essais qui ne donnèrent pas ce que nous attendions d'eux, car des résultats dits « négatifs » présentent exactement le même intérêt que les autres. Ils indiquent de plus que notre esprit de généralisation — ou de simplification — n'est pas toujours adaptable à la complexité naturelle de « ce qui est ». Faute de résultats dits négatifs, les sciences matérielles perdraient d'ailleurs leur unique vertu : l'objectivité.

Partie expérimentale

PRÉPARATION ET PURIFICATION DU CHLORURE DE BORNYLE

La saturation de l'essence de térébenthine en HCl donne simultanément le produit solide que nous nommons « chlorure de bornyle » et un liquide complexe « les chlorhydrates liquides de pinène » lequel retient en solution une partie du solide qui ne peut en être séparé que par distillation. Approximativement, 3 kg. d'essence donnent ainsi :

Solide essoré	2 kg. 500
Solide séparé du liquide par distillation.....	0 kg. 250
Liquide	0 kg. 750

Après une cristallisation dans l'alcool, le solide séché sous vide en présence de KOH et de paraffine fond à 125-126°. Après deux cristallisations suivies de la même dessiccation à 129-130 corr.

Selon Berthelot, le rendement en solide varierait grandement avec la température de chlorhydratation. Le maximum, 67 % du poids de l'essence, serait obtenu à 35°; à 60° on n'obtiendrait que des traces de solide, lequel à 100° ne se formerait plus. Long (33) trouve aussi un rendement maximum à 30°, cependant que d'autres auteurs estiment que 0° est la température optima.

Nous avons examiné cette question en opérant sur des portions de 50 cm³ de la même essence, à l'aide d'un dispositif permettant l'essorage du solide dans des conditions comparables, et dans tous les cas à la même température (0°). Voici le résultat de ces essais :

<i>Température de la chlorhydratation.</i>	<i>Produit brut essoré à 0°.</i>	<i>Après cristallisation dans son poids d'alcool.</i>
	(en g.)	(en g.)
0°	25,3	20
0°	25,7	20,1
11°	25,3	20,2
15-16°	25,7	20,2
15-16°	25,6	20,2
30°	25	20,1
100°	25,2	20,3
100°	25,4	20,3
156°	25,6	20,2
156°	25,1	20

Pour les deux derniers essais, la chlorhydratation fut effectuée sur l'essence en ébullition (temp. maximum obs. 160°). On voit immédiatement que, entre 0° et 156° le rendement en chlorhydrate solide est indépendant de la température à laquelle se fait l'absorption d'HCl.

Mais il dépend de la température à laquelle on essore ce solide, beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid dans ses eaux-mères. Par exemple, si on l'essore à 15° (au lieu de 0°) — on ne trouve plus que 16,5 g. de produit brut au lieu de 25-26 g.

Il faut aussi noter que la température influe relativement peu entre ces limites sur le pouvoir rotatoire du chlorure obtenu.

Nous avons comparé deux chlorures préparés l'un à 0°; l'autre à 156-160°, en partant d'une même essence ($[\alpha_D]$ - 39°86; $[\alpha_B]$ - 70°44). Chacun de ces produits, cristallisé, dans sa masse d'alcool, présentait les constantes :

	F	(α_D)	(α_B)
Chlorure (0°)	129°	—34°54	—66°60
Chlorure (156-160)	131°	—27°39	—52°34

Toluène
c : 0,062 g. /cm³

Donc, pour la préparation du chlorure de bornyle, aucune précaution spéciale n'est à prendre, en ce qui concerne la température, au voisinage de la température ordinaire. Il est seulement utile d'employer des produits anhydres (HCl sec, essence du commerce débarrassée par une rapide distillation, d'un peu de têtes et d'un peu de queues). Nous avons fait ces remarques en 1922, sur l'essence du pin maritime. En 1932, deux chimistes slaves (161) firent la même observation sur la térébenthine russe.

D'autre part, les α -pinènes droit, gauche, racémique, donnent des chlorures de bornyle qui ne diffèrent que par leur pouvoir rotatoire. Cette proposition paraît évidente, mais deux publications (65 et 83) nous ont incité à l'examiner, au moins sommairement. L'une d'elles admettait que la chlorhydratation de l' α -pinène racémique donnait un chlorure indédoublable. F.130-132, tandis que le mélange (inactif) du chlorhydrate de l' α droit avec celui de l' α gauche fondait comme chacun des constituants, soit d'après l'auteur vers 124-128°. Nous avons donc préparé séparément le chlorhydrate (G) de l' α -pinène gauche¹, celui (D) de l' α droit et enfin celui (R) de l' α racémisé par mélange convenable des deux pinènes précédents. Les trois chlorures furent recristallisés deux fois — ainsi que le faisait l'auteur — dans l'alcool méthylique, mais nous avons pris soin de faire ces cristallisations dans des conditions identiques de concentration et de température. Voici les points de fusion observés :

1. Obtenue par distillation fractionnée de l'essence du pin maritime. Notre produit contenait un peu de β pinène. Voici d'ailleurs ses caractéristiques.

		Il contenait donc environ :	
E/ 18 48-50	n_D^{30} 1,4655	(α_T) — 44°85.	90 % d' α gauche.
E/ 741 152-155		(α_V) — 50°75.	3 % d' α droit.
		(α_B) — 84°38.	7 % de β gauche.

	Première fusion	F du produit ayant été fondu une 1 ^{re} fois
D	128-129	129-131
G	130-131	130-132
R	130-132	129-130
Poids égaux	Malaxés	Préalablement fondus ensemble.
D + G	130-131	130-132,5
D + R	130-132	130-132
G + R	130-132	130-132

Ces différences sont tout à fait négligeables. Elles proviennent de ce que, malgré les précautions prises, les cristallisations ne se sont pas trouvées effectuées dans des conditions absolument identiques et qu'une imperceptible différence se traduit grâce à la grandeur de la constante cryoscopique du produit, par une variation sensible de sa température de fusion.

Notons aussi qu'un auteur russe (81) indiqua ce résultat assez surprenant que l'enlèvement d'HCl au chlorure de bornyle par KOH ou NaOH en présence d'alcool donnait du bornylène pur en quantité théorique si le chlorure avait un pouvoir rotatoire (α_D) supérieur à $+30^\circ$ tandis que pour des pouvoirs rotatoires inférieurs on obtenait un mélange de bornylène et de camphène, pour $\alpha_D + 18^\circ$, par exemple 50 % de chaque carbure.

Nous n'avons pu répéter les expériences dans les mêmes conditions que l'auteur, mais nous avons préparé du bornylène par l'action du bromhydrate solide de pinène sur le dérivé sodé du cyclohexanol : le rendement et la teneur du produit obtenu en bornylène pur, sont indépendants du pouvoir rotatoire du bromure de bornyle employé. (Le bromure de bornyle droit donne du bornylène gauche et réciproquement.)

D'autre part, nous nous sommes proposés de savoir si la vitesse de chlorhydratation influait sur les propriétés du chlorure de bornyle obtenu. Nous avons chlorhydraté séparément 2 kg. de la même essence ($\alpha_D - 35.59$; ($\alpha_V - 39.86$; ($\alpha_B - 61.82$,

en réglant le débit d'HCl de manière que la quantité nécessaire à la saturation soit fixée, pour l'un en trois jours, pour l'autre en trente jours.

Les rendements, points de fusion, dispersions rotatoires des produits recristallisés dans les mêmes conditions furent identiques, seuls diffèrent un peu les pouvoirs rotatoires spécifiques.

	<i>chlorure</i> (3 j.)	<i>chlorure</i> (30 j.)	
(α_J)	— 35°33	— 33°5	
(α_V)	— 40°16	— 38°16	
(α_B)	— 68°83	— 65°16	
B/J	1,948	1,945	(benzène
V/J	1,136	1,139	C = 0,01 g./cm ³)

Nous avons également chlorhydraté de l'essence dans divers solvants. Les rendements sont variables et toujours inférieurs à ceux de la chlorhydratation à sec. Mais l'on obtient quelquefois d'emblée dans CCl₄ et CHCl₃, par exemple, un produit fondant vers 133°.

En résumé, la nature de l'essence employée (pin maritime ou pin d'Alep), la température ni la vitesse de chlorhydratation, le milieu de formation, n'influent pas sensiblement sur les propriétés générales du chlorure de bornyle obtenu; mais d'autre part des cristallisations répétées élèvent son point de fusion. Il y avait donc lieu de chercher à le fractionner par les divers procédés classiques afin d'essayer d'obtenir un corps qui fût défini par des constantes physiques bien déterminées.

Nous résumons ici les tentatives effectuées dans cette intention, en indiquant la variation de ses constantes lorsqu'on soumet le chlorure ordinaire aux différents procédés de fractionnement : distillation, cristallisation dans divers solvants, sublimation.

Nous sommes finalement parvenus à isoler un produit dont le point de fusion ne put être élevé par des fractionnements ultérieurs. Il fond entre 139 et 140° et possède une dispersion B/J = 1,96 (sol. benzénique conc. = 0,05 g./cm³). Nous nous

garderons bien cependant d'affirmer qu'il soit vraiment une espèce chimique. Il est seulement le chlorure de bornyle de plus haut point de fusion que nous ayons pu obtenir.

Partie expérimentale

Les températures de fusion que nous indiquons sont prises à la méthode dite « du petit tube » et corrigées d'après les tables de Rimbach. Nous avons arrondi au $1/2$ degré inférieur les nombres trouvés. Les pouvoirs rotatoires mesurés aux trois longueurs d'onde $J=5780\text{\AA}$, $V=5460\text{\AA}$, $B=4360\text{\AA}$, furent déterminés sur la solution benzénique. (Le pouvoir rotatoire du chlorure de bornyle, en solution benzénique, est indépendant de sa concentration entre 0,2 et 0,0125 g./cm³.)

La distillation fut effectuée sur du chlorure droit provenant de l'essence du pin d'Alep. Les cristallisations et sublimations sur du chlorure gauche provenant de l'essence du pin maritime.

Distillation.

L'appareil utilisé comportait une colonne à spirale de 60 cm. de hauteur, possédant un tube abducteur large, de 1 cm. de diamètre environ.

Pour diminuer les risques de décomposition, transposition, racémisation..., nous avons opéré à température aussi basse que possible, donc sous pression réduite, mais suffisante toutefois pour qu'il y ait distillation, c'est-à-dire pour que le point d'ébullition du chlorure sous cette pression soit supérieur à son point de fusion.

Ces conditions sont réalisées pour une pression de 150 mm. de Hg; le produit distille alors sans décomposition vers 145°.

L'appareil fut construit de telle manière que cette pression restât constante durant toute la distillation.

Le distillat arrivait à la partie supérieure d'un tube large chauffé extérieurement par un petit four électrique mobile. Il était ainsi dirigé vers le bas du tube où il était rapidement

solidifié à l'aide d'un réfrigérant mobile constitué par une spirale de plomb parcourue par un courant d'eau.

Grâce à ce dispositif, il n'était pas nécessaire de démonter l'appareil en cours d'opération, ce qui permit de maintenir la pression constante.

La distillation terminée, il suffisait de sectionner la colonne de chlorure pour obtenir différentes fractions, les têtes se trouvant à la partie inférieure, les queues à la partie supérieure.

La première distillation nous donna les nombres du tableau ci-joint. Elle avait duré dix heures.

Nous avons chauffé à la même température (160° ext.) et pendant le même temps un échantillon du produit initial.

D'autre part nous avons fait un mélange de parties aliquotes des différentes fractions. Les nombres suivants attestent une légère altération du produit initial.

	F	(α_J)
Produit initial	122-127°	31,83
Chauffé 10 h. à 160° ext.	118-124°	30
Reconstitué par le mélange des fractions	122-126°	31,2

Première distillation.

	Masse en g.	Tempé- rature de fusion	Pouvoirs rotatoires (sol. C ⁶ H ⁶ , c = 0,1 g./cm ³)			Disper- sion B / J
			(α_J)	(α_V)	(α_B)	
Produit initial...	2.300	122-127	31,83	36,16	60,50	1,90
I	100	75-78	22,66	25,50	43,33	1,91
II	222	88-91	25,83	30,16	50,83	1,96
III	807	124-126	30,33	34,83	58,83	1,94
IV	500	130-131	32,66	37,50	63,83	1,95
V	350	131,5-135	34,66	39,33	66,50	1,92
Résidu (6..	22	127-132	31,16	39,33	65,5	1,92
257 gr.) 7..	85	133-137	35	39,66	67,5	1,93
F. 122-134°) 8..	100	133-138	35,33	41,16	68,33	1,93
redistillé) 9..	5	128,5-136	36	41	69,33	1,92

Têtes : les fractions I et II à bas point de fusion ne possèdent pas la teneur en chlore exigée par la formule $C_{10}H_{17}Cl$.

La fraction I contient Cl % : 13,16

— II — : 13,80 (au lieu de 20,58).

Ces fractions redistillées ensemble donnèrent en tête un produit F. 48-51° contenant 1,68 % de chlore. Cristallisé dans CH_3OH il fournit finalement un solide exempt de chlore.

F	(α_J)	(α_V)	(α_B)	$\frac{B}{J}$	
—	—	—	—	—	
54-55°	8°79	9°52	18°31	2,08	(C_6H_6 conc. 0,02 g./cm ³)

C'est du camphène partiellement racémisé, ainsi que le prouve sa transformation en isobornéol par acétylation, puis saponification de l'éther sel formé.

Nous pensons que ce camphène plus ou moins chlorhydraté, préexistait dans le produit initial.

Corps. — Les fractions de corps redistillées donnèrent des produits dont les paliers de fusions s'échelonnent entre 122-127° pour les têtes et 134°5-136°5 pour les queues.

Queues. — Les queues de première distillation (fractions 7 et 8) permirent d'isoler 30 g. d'un produit possédant les constantes suivantes :

Ebullition		145-146° /147 mm.
Fusion		136-138°
(α_J)		36°66
(α_V)		41°66 $\frac{B}{J}$: 1,92 (Sol. C_6H_6 , conc. 0,1 g./cm ³ .)
(α_B)		70°33

C'est le produit du plus haut point de fusion et de plus fort pouvoir rotatoire que nous ait donné cette opération. Il se trouve en queue de distillation.

Cristallisation.

I. Des échantillons d'un même chlorure F. 127°5-128°5 furent dissous, à chaud, dans le minimum de solvant.

Après dissolution complète, on refroidit à 0°, laisse revenir à 16°, essore, sèche 1 heure sous vide. Voici le tableau des résultats obtenus.

Solvant	Palier de fusion du produit obtenu	Pouvoirs rotatoires Dans le benzène					Concent. en g. /cm ³
		$-(\alpha_D)$	$-(\alpha_J)$	$-(\alpha_V)$	$-(\alpha_B)$	Dispersion B / J	
Acétone	130,5-132,5	33,5	35	39,66	67,5	1,93	0,1
Acide acétique	133-134	34,8	36	40,5	69,3	1,92	0,1
Tétrachlorure de C.	134-135	33,45	36,2	40,7	67,8	1,87	0,02
Toluène	131,5-133	33,7	35,7	41	67,3	1,88	0,05
Benzène	132-134	35,6	36	40,3	67,3	1,87	0,05
Pétrole (éb. 60-100).....	130-134	35,6	36,3	41	69,3	1,90	0,05
Chloroforme.....	132-133	35,6	36	40,3	68,3	1,89	0,05
Acétate d'éthyle	133-134	35	36,3	41	69	1,90	0,05

II. Le même chlorure (F. 127,5-128,5) soumis dans les conditions précédemment indiquées à des cristallisations répétées dans le chloroforme donne des produits fondant de plus en plus haut jusqu'à 137°.

Produit initial	150 g.	127,5-128,5
Après la première cristallisation.	80 —	132-133
..... 2°	37 —	134,5-135,5
..... 3°	15 —	136-137
..... 4°	7 —	137-138
..... 5°	3 —	137-138

III. La distillation du chlorure de bornyle ordinaire nous ayant laissé supposer que ce produit contenait du camphène plus ou moins chlorhydraté, nous avons fait l'essai suivant, dans l'intention :

1° De dissocier le chlorhydrate de camphène, en carbure et HCl.

2° D'éliminer le carbure sous forme d'acétate d'isobornyle.

Nous espérons ainsi « purifier » plus rapidement le chlorure de bornyle.

Le produit initial fut traité à 90° pendant trois heures par de l'acide acétique en présence d'acide benzène sulfonique pur, lequel est un excellent catalyseur de l'acétylation du camphène, en utilisant les proportions suivantes :

Chlorure	1.600 g.
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ crist.	700 —
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	10 —

On laisse refroidir, essore et recristallise le solide dans l'acide acétique; les eaux-mères sont additionnées de glace, les nouveaux précipités recristallisés dans l'acide acétique. Toutes récupérations faites, le produit initial se trouve ainsi fractionné :

(Les pouvoirs rotatoires sont pris dans C_6H_6 , conc. : 0,05 gr. / cm^3 .)

	Masse en g.	F	$-(\alpha_D)$	$-(\alpha_B)$	B / J
Produit initial	1.600	127-128	32	61,66	1,92
I	180	136-138	35,66	68,66	1,92
II	350	133-136	35,33	66,66	1,88
III	175	130,5-133	33	63,33	1,91
IV	95	128-129	33,33	64,33	1,93
V	245	124,5-125	32	61,66	1,92
VI	305	106-113	30,33	63	2,07
Huile	226	Eb_{21} :95-98			

Une nouvelle cristallisation de la fraction 1 n'élève pas son point de fusion.

Sublimation.

L'appareil utilisé comprenait un ballon complètement immergé dans un bain d'huile porté à 160°.

Le ballon était surmonté d'un tube large, long d'un mètre où le sublimat se condensait. Entre l'extrémité de ce tube et la trompe nous avons intercalé deux flacons, contenant l'un de l'huile de paraffine (167 gr.) l'autre 100 cm^3 de soude

normale. Ces deux flacons étaient maintenus à 0°. Ainsi les vapeurs de chlorhydrate non condensées ou éventuellement l'acide chlorhydrique provenant de sa décomposition ne pouvaient accéder à la trompe avant d'avoir barboté dans l'huile de vaseline et la lessive de soude, ce qui nous permettait de contrôler l'opération.

La sublimation terminée, il fut ainsi constaté :

1° Que le produit n'avait pas perdu de ClH (ni l'huile de vaseline, ni la solution sodique n'en avaient retenu).

2° Qu'une petite quantité de produit était passée en solution dans l'huile de vaseline, car sa rotation, prise sous 20 cm., était :

Avant l'opération	$\rho_D = + 50'$
Après —	$\rho_D = + 30'$

Nous prenions les températures de fusion et les pouvoirs rotatoires en différents points du sublimat et sur le résidu. Les portions de plus haut point de fusion étaient ensuite soumises à une nouvelle opération. Le tableau suivant résume schématiquement la manière selon laquelle s'échelonnaient les points de fusion au cours de ces sublimations. Il indique notamment que le produit fondant le plus bas se trouve dans les têtes, celui qui fond le plus haut dans le résidu de sublimation. Les portions numérotées sont celles dont nous avons mesuré le pouvoir rotatoire (benzène, conc. 0,05 g./cm³), nombre que nous indiquons dans le tableau suivant :

Produit initial (0) 127,5-128,5	Sublimat. ↑ ↓	86 (1)	131,5-135	Sublimat. ↑ ↓	117-119 (2)
		127,5-133			126,5-130,5
		129,5-134			126,5-131,5 (3)
		131,5-136			133-137
		127,5-131,5			131,5-135
Résidu		131,5-135	Résidu		130,5-135
135-136	Sublimat. ↑ ↓	133-135 (4)	138-139	Sublimat. ↑ ↓	135
		133-136			131-133 (6)
		135-136,5			138-139
		138-139			
		135-138			
Résidu		135,5-136,5 (5)	Résidu ...		139-140 (7)

Fraction	F	$-(\alpha_A)$	$-(\alpha_B)$	B / J
(0) Produit initial.....	127,5-128,5	35	66,66	1,90
(1).....	86 $\rightarrow$	35,66	68,66	1,92
(2).....	117-119	35,33	68,33	1,93
(3).....	126,5-131,5	35,66	69	1,93
(6).....	131-133	36,33	70	1,92
(4).....	133-135	36,66	71,33	1,94
(5).....	135,5-136,5	36,66	71	1,93
(7).....	139-140	36,66	72	1,96

La fraction (7) conserve le même point de fusion 139-140 après cristallisation dans l'alcool méthylique pur.

Soumise à une sublimation lente dans un long tube légèrement incliné, chauffé électriquement de telle façon que sa température fût graduellement décroissante de 100 à 15°, l'extrémité froide étant reliée à la trompe par l'intermédiaire d'un tube en U refroidi à -20° , elle donna sous un vide de 7 mm. au bout de vingt-cinq heures les fractions suivantes :

Têtes	132-134° (traces)
$\uparrow$	133-136° (traces)
$\downarrow$	137-138° 0,2 g.
Queues	138-139° 5 g. (4)
	139-140 5 g.

Cette opération, bien qu'elle ait séparé les têtes de plus bas point de fusion, n'éleva donc pas celui des queues.

Chlorure droit. — Nous avons soumis à la sublimation les queues de distillation du chlorure droit (F. 136-138°) et avons ainsi isolé, en queue de sublimation, un produit F. 138-139°, température que nous n'avons pu dépasser.

Un mélange à parties égales de chlorure gauche (4) F. 138-139° et de chlorure droit F. 138-139, fond également à 138-139°.

En conclusion de ces essais, il semble que les corps dont le mélange constitue le chlorure de bornyle soient difficiles à séparer par les méthodes de fractionnement ordinaires.

Si l'on s'attache à isoler parmi eux, celui qui, fondant le plus haut, semble le plus rebelle à toute « purification » ultérieure, on remarquera que, de ce point de vue, nous avons obtenu les résultats suivants :

	F
	—
Par distillation (chlorure droit)	136-138°
Par cristallisation (gauche), dans $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	136-138°
— — — dans CHCl_3	137-138°
Par sublimation {	chlorure droit 138-139°
	chlorure inactif 138-139°
	chlorure gauche 139-140°

Et que ces températures de fusion sont les plus élevées qui aient été trouvées pour le produit solide de la chlorhydratation du pinène.

CHLORHYDRATE DE CAMPHÈNE

Nous voulions connaître, parmi les isomères du chlorure de bornyle, celui dont il avait été le plus souvent rapproché. Nous pensions alors aussi reproduire le dérivé magnésien du « chlorhydrate de camphène ». Mais voici d'abord les résultats de nos tentatives de préparation et de purification de ce chlorhydrate.

Nous avons utilisé un camphène :

$$\begin{array}{l} \text{F : } 55^{\circ} \quad (\alpha_{\text{J}}) - 75^{\circ} \quad (\alpha_{\text{V}}) - 86^{\circ}83 \quad (\alpha_{\text{B}}) - 159^{\circ}5 \quad \frac{\text{B}}{\text{J}} \quad 2,12 \\ \text{Benzène C} = 0,1 \text{ g. / cm}^3. \end{array}$$

Premier essai. — 100 g. de camphène sont dissous dans 140 g. alcool absolu; on y fait passer un courant HCl sec, en refroidissant extérieurement par un courant d'eau. (La température est montée à un moment à 67°.) Le produit essoré pèse 108 g.; séché 24 heures sous vide (CaCl²) il présente les caractéristiques :

$$\begin{array}{l} \text{F } 133-134 \quad (\alpha_{\text{J}}) + 42^{\circ}16 \quad (\alpha_{\text{V}}) + 47^{\circ}83 \quad (\alpha_{\text{B}}) + 79^{\circ}66 \quad \frac{\text{B}}{\text{J}} : 1,89 \\ (\text{C}_6\text{H}_6 \text{ c} = 0,1 \text{ g. / cm}^3) \end{array}$$

Recristallisé dans une solution saturée d'HCl dans l'alcool (il faut 5 parties de cette solution pour 1 de chlorhydrate) au BM, il donne par refroidissement un corps qui, essoré, fond à 149-154, tandis que l'évaporation du solvant laisse un résidu F. 140-145. (Les fractions 149-154 et 140-145 furent obtenues en quantités sensiblement égales.)

Deuxième essai. (Selon Meerwein, pour l'obtention du chlorhydrate primaire de camphène F. 125-127.)

200 grammes de camphène dissous dans 100 grammes

d'éther anhydre sont saturés HCl, la température étant maintenue pendant l'opération au voisinage de -10° . Le lendemain on essore sur verre poreux et obtient 125 g. de solide qui est abandonné 48 heures sous vide (KOH). On lui trouve les caractéristiques :

F.137-139 (α_j) +41°83 (α_v) +47°5 (α_n) +80°
(Benzène C = 0,1 g. /cm³)

Ce produit est dissous dans une solution saturée HCl dans l'éther anhydre. L'évaporation d'environ 3/4 de ce solvant laisse un solide qu'on essore sur pâte de verre. La température de fusion prise immédiatement est F. 143-145 et 14 h. plus tard F. 139-143.

Troisième essai. — 13 g. 6 de camphène dans 20 g. éther anhydre. La solution maintenue à 0°, on y verse goutte à goutte une solution étherée HCl à 24 %. On évapore une partie du solvant.

1^{er} dépôt 2 g. F. 155-157

2^e — 8 g. F. 146-152 (et après fusion F. 140)

Quatrième essai. — 13 g. 6 de camphène dans 14 g. alcool absolu. On ajoute 30 g. d'une solution alcoolique HCl 40 %.

On obtient 12 g. de produit F. 135-144.

Cinquième essai. — 118 g. de camphène dans 30 g. éther anhydre. Maintenant à 0° on ajoute goutte à goutte 100 g. sol. alcool. HCl à 40 %. On essore une petite partie du solide formé F. 127-130 et après 1/2 heure d'abandon sous vide (KOH), F : 124-127.

Le produit, dans ses eaux-mères, est ensuite échauffé lentement de 5° à 60 ° par un bain où l'on a placé comme témoin un tube contenant de l'alcool chlorhydrique 40 % et un autre thermomètre. On trace les deux courbes température-temps. Elles se croisent à 37°5 comme si, à cette température il y avait eu par une réaction interne un échauffement, d'ailleurs faible. Le mélange laisse ensuite déposer par refroidissement.

Au bout de	24 heures un chlorhydrate.....	F. 140-147
—	48 — — —	— 143-150
—	72 — — —	— 140-150
—	145 — — —	— 142-146
—	169 — — —	— 149-153
—	217 — — —	— 145-152
—	265 — — —	— 143-150

Sixième essai. — On traite 1/2 molécule camphène, par 1 molécule HCl (en solution alcoolique saturée à 50°, c'est-à-dire à 23 % HCl). On partage ensuite la préparation en deux parties; l'une est maintenue à 0°, l'autre à 37-39°. Et de temps en temps on essore des cristaux et prend leur point de fusion.

	<i>Chlorhydrate 0°</i>	<i>Chlorhydrate 37-39°</i>
24 heures	102-113	142-145
48 —	115-120	144-150
97 —	132-136	142-145
120 —	135-140	132-139
168 —	135-141	138-145
212 —	138-142	147-159

Septième essai. (Selon Meerwein pour la préparation du corps F. 161°5 que cet auteur nomme « chlorure d'isobornyle ».)

On fait une solution de 200 g. de camphène dans du bromure d'éthyle, à 20°. Maintenant cette température, on sature d'HCl sec. On prend une parcelle du solide formé F. 131-133°.

On chauffe ensuite le produit dans son milieu de formation à 55° pendant six jours, puis on chasse C_2H_5Br par un courant d'air sec. Il reste 180 g. d'un solide qui, abandonné 12 heures sous vide (KOH) présente les caractéristiques :

$$F. 133-145 \quad (\alpha_j) + 32^\circ \quad (\alpha_v) + 36^\circ 5' \quad (\alpha_B) + 61^\circ 33';$$

$$\text{Benzène } C = 0,1 \text{ g. /cm}^3$$

On dissout à chaud ces 180 g. dans 150 g. d'alcool amylique, abandonne jusqu'au lendemain, refroidit et essore, triture le solide avec deux fois son poids CH_3OH , sèche sous

vide (KOH) : F. 131-135. (Le filtrat amylique, au bout de vingt jours, a déposé des cristaux F. 157-160.) Le produit F. 131-135 fut dissous dans un mélange de 200 g. d'alcool et 100 g. d'éther, saturés HCl; au bout de 24 heures et en poursuivant, de 24 heures en 24 heures, l'évaporation du solvant, on a obtenu les dépôts successifs suivants :

8 g.	F. 149-155
27 —.....	F. 155-159 (qui 8 h. plus tard F. 152-157)
8 —.....	F. 155-165
9 —.....	F. 160-166 ¹
7 —.....	F. 155-160

Mentionnons enfin l'expérience suivante à laquelle nous demandions l'importance du rôle joué par le solvant dans la formation du chlorhydrate de camphène. Nous avons mélangé des solutions « M » de camphène et d'HCl, 1° dans l'éther, 2° dans le crésol, ces solvants étant choisis parce qu'ils sont, d'après les mesures de Meerwein, très différemment favorables à la transposition du chlorhydrate de camphène.

Nous obtenions ainsi des solutions M/2 de ce chlorhydrate, en voie de formation, que nous examinions de temps en temps au polarimètre. Préalablement nous avons fait des solutions M/2 de camphène seul dans l'éther et dans le crésol : les rotations peu différentes d'ailleurs d'un solvant à l'autre, restaient invariables avec le temps.

Camphène M/2. — Rotation/20 cm.							
Ether				Crésol			
D	J	V	B	D	J	V	B
—10°32'	—11°4'	—12°44'	—23°30'	—10°14'	—10°52'	—12°30'	—23°6'

1. Nous avons atteint dans cet essai le haut point de fusion indiqué par Meerwein (161°5). Mais le produit fondait sur 6° et de plus sa température de fusion s'abaissait avec le temps; au bout de dix jours elle n'était plus que 152-160.

Il n'en fut pas de même des solutions dont chacune contenait camphène 0,025 mol., HCl 0,04 mol., dans 50 cm³ de solvant. Il semble que dans le cas de la solution étherée, il y ait formation lente de chlorhydrate — dont le signe optique est opposé à celui du camphène — tandis qu'en solution crésolée, le chlorhydrate se formerait instantanément puis perdrait son activité optique.

Rotat. 20 cm.	Camphène HCl M /2 éther					Camphène HCl M /2 crésol				
	D	J	V	B	B/J	D	J	V	B	B/J
Au bout										
de :										
2 h.	—9°54'	—10°32'	—12°4'	—22°16'	2,11	+2°20'	+3°30'	+3°36'	+5°44'	1,63
17 h.	—7°34'	—8°12'	—9°30'	—17°38'	2,15	+12'	+14'	+18'		
41 h.	—5°16'					+10'				
65 h.	—3°30'					+10'				
89 h.	—2°12'					0				
164 h.	—0°30'									
238 h.	+2°6'	+2°8'	+2°26'	+3°28'	1,62					
27 jours.	+4°22'	+4°30'		+8°14'	1,83					

La seule conclusion à tirer de ces essais, c'est que « les chlorhydrates de camphène » sont des corps éminemment instables, au moins dans les conditions ordinaires. Abandonnés sous siccateur à vide, à la température du laboratoire, ils perdent de l'HCl. Nous serions tenté de les considérer comme de fragiles associations entre HCl et le camphène : C₁₀H₁₆, HCl (au lieu de C₁₀H₁₇-Cl) mais cependant il existe un produit de haut point de fusion, au moins 160 qui est peut-être le chlorure endo, mais dont il faudrait — pour le rendre utilisable à la synthèse — trouver les conditions de stabilité.

Chlorhydrate de bornylène. — La même conclusion résulte d'un essai de préparation de chlorhydrate de bornylène. Le bornylène F. 108-110, $\alpha_D + 9^{\circ}8$; (α_J) +10°6; (α_V) +12°4; (α_B) +20°9; C₆H₆ 0,04 g./cm³, chlorhydraté en solution benzénique ou alcoolique, donne un produit pour lequel F. 129-132, $\alpha_D + 17^{\circ}$ et qui abandonné sous vide perd de l'HCl; il en perd aussi si l'on essaie de le purifier par cristallisation dans l'alcool, et son point de fusion s'abaisse jusqu'à 108-112.

DECHLORHYDRATATION DU CHLORURE DE BORNYLE

Ainsi que nous l'avons déjà souligné, un rapide examen de la littérature, concernant le chlorure de bornyle montre l'importance attachée à sa déchlorhydratation qui aboutit généralement au camphène. Les substances les plus disparates ont été recommandées, à cette fin, par les auteurs, soit comme déchlorhydratants, soit comme catalyseurs de déchlorhydratation. En tête viennent les sels alcalins depuis l'oxyde jusqu'au résinate et même l'abiétosulfonate de sodium, ensuite les sels de zinc sont fréquemment conseillés; puis la plupart des métaux sous forme de sels variés ou d'oxydes, les dérivés azotés : ammoniacque, amines aromatiques, pyridine, pipérazine, pipéridine, chinoline; plus rarement des acides libres (formique et phosphorique); enfin le sucre, l'amidon, la glycérine, l'huile de paraffine, le noir animal — mieux, le noir de sang — la pierre ponce, la dolomite calcinée, etc. Mais dans tous ces cas la déchlorhydratation exige des températures élevées : elle se fait soit au tube scellé, soit en envoyant les vapeurs de chlorure sur la substance portée vers 200-300°.

Pour déchlorhydrater rapidement, à température assez basse, sous la pression ordinaire et obtenir aussi du camphène solide, exempt de chlore, avec de bons rendements, il semble qu'il faille avoir recours à un phénolate ainsi que l'a indiqué pour la première fois Peychler (30). Signalons cependant que selon un brevet (73) on obtiendrait des rendements quantitatifs, en opérant à 160° avec le toluène parasulfonate de sodium en présence d'un excès de soude.

Les essais que nous résumons dans ce chapitre n'avaient pas pour objet la préparation de camphène. La plupart d'entre eux se proposaient d'obtenir par double décomposition entre

le chlorure de bornyle et un sel métallique, un éther bornylique afin d'examiner si ce sel était endo ou exo, ou un mélange des deux. A cette époque, nous croyions pouvoir en induire à la constitution endo ou exobornylique du chlorure lui-même : c'est pourquoi nos premiers essais furent effectués à la température ordinaire, pour éviter autant que possible la transposition.

Ces premiers essais portèrent sur de faibles quantités, de l'ordre du centième de molécule, de chlorure de bornyle et les succinates de plomb, de mercure et d'argent, dans différents solvants : acétone, éther, benzène, alcool, toluène, cyclohexanol, glycérine.

Pour les sels mercurieux, et pour les sels de plomb, à froid, dans ces derniers solvants, la déchlorhydratation au bout de dix-huit mois est nulle.

Pour le succinate d'argent, au bout du même temps, elle fut trouvée :

Dans l'acétone	nulle
— l'éther	1 %
— le benzène.....	1,7 %
— le cyclohexanol	1,7 %
— le toluène	28,7 %

Dans le cas du toluène, nous avons répété l'expérience, avec le succinate d'argent, à la température de 115-120°.

Au bout de 100 heures 76,6 % du chlorure sont déchlorhydratés, et 100 % au bout de 175 heures.

L'acétate d'argent, en milieu acétique, donne 1,6 % à froid au bout de dix-huit mois, 0,3 % à 80° au bout de vingt-quatre heures.

L'acétate de plomb, dans l'alcool, à l'ébullition, 5 % au bout de quarante heures.

La réaction quelle qu'elle fût ayant été dans tous les cas très lente, nous avons fait quelques essais en remplaçant le chlorure de bornyle par le bromure, qui fut soumis à l'action d'acétate, de benzoate et de succinate d'argent.

En milieu toluénique, à l'ébullition, la débromhydratation par :

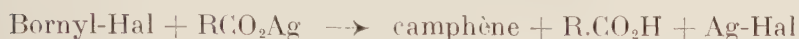
L'acétate atteint 40 % au bout de 4 heures.

Le benzoate — 100 % — 4 —

Le succinate — 100 % — 1 —

Dans tous les cas où nous avons pu étudier les produits formés (parce que nous avons pris des quantités suffisantes de matière première, et que l'enlèvement d'hydracide avait été complet), à savoir :

Chlorure et succinate d'argent à chaud, en milieu toluénique; bromure et benzoate ou succinate d'argent dans les mêmes conditions; nous avons trouvé que la réaction donnait toujours du camphène, avec mise en liberté de l'acide organique.



Le camphène fut caractérisé à la manière habituelle (F., E., acétylation et saponification conduisant à l'isobornéol). Le poids d'halogénure d'argent correspondait à la quantité d'acide libéré, laquelle était déterminée par tirage alcalimétrique.

Le camphène ainsi formé est actif, mais un peu racémisé; par exemple, dans l'essai fait avec le benzoate d'argent et un bromure de bornyle.

F : 90° (α_D)-29°5; (α_J)-31°; (α_V)-34°8; (α_B)-59°6
(Toluène $c = 0,1$ g./cm³), nous avons obtenu un camphène.

F. 48° E : 159/160 (α_J)-57°53

En marge de ces essais signalons :

1° Que l'eau — en présence d'un peu de benzène pour assurer le contact et ramener au sein du liquide bouillant le solide entraîné — déchlorhydrate très lentement le chlorure de bornyle.

Dans certains essais, HCl était titré d'heure en heure, dans d'autres, capté par CaCO₃ et le chlore déterminé par argentimétrie.

Pour que la déchlorhydratation atteigne 50 %, il faut plus de 400 heures d'ébullition.

2° Que le malonate d'éthyle sodé (dans les conditions habituelles où l'on prépare et utilise ce corps pour le faire réagir sur les chlorures d'alcoyle) chauffé avec du chlorure de bornyle pendant dix heures à 120°, ne réagit rigoureusement pas — même en présence d'une trace d'iode. L'essai avait porté sur 17 gr. 25 de chlorure F : 130; nous avons retrouvé 17 gr. du même, F. 130. (L'alcool distillé [50 cm³] après traitement en avait entraîné un peu : rotation sous 50 cm.-3° [au V].

En résumé, si l'on tente de soumettre le chlorure de bornyle à une double décomposition :

Ou bien la réaction est nulle,

Ou bien elle se résume en une déchlorhydratation avec libération de carbure C₁₀H₁₆, généralement camphène.

LE CHLORURE DE BORNYLMAGNESIUM

Si l'on excepte la réaction de Würtz qui conduit à un carbure $C_{20}H_{34}$, une réaction de Friedel et Craft qui donna un autre carbure, le phénylbornyle, et la condensation avec l'aniline, en bornylaniline, le chlorure de bornyle ne se prêta à la synthèse que par l'intermédiaire de son dérivé magnésien.

Encore ce dérivé magnésien fut-il considéré longtemps, et l'est-il encore par certains chimistes, comme délicat à obtenir. Hesse déclenche la réaction par du bromure d'éthyle et prend un brevet pour indiquer différents autres dérivés halogénés aptes à la catalyser : iodobenzène, iodure d'éthyle, iodure de méthyle, chlorure de benzyle, iodure et bromure de bornyle.

En réalité ce magnésien se fait très aisément sans autre catalyseur qu'une trace d'iode, si l'on prend quelques minimes précautions.

D'abord le chlorure de bornyle, généralement purifié par cristallisation dans l'alcool est débarrassé des dernières traces de ce solvant par abandon de plusieurs jours, sous vide, en présence de paraffine et de KOH. — P_2O_5 et H_2SO_4 surtout doivent être déconseillés, car le chlorure étant sublimable, ses vapeurs au contact de ces corps sont décomposées avec dégagement d'HCl qui souille le solide et empêche ou retarde ultérieurement son action sur le magnésium.

On peut aussi achever la dessiccation du chlorure de bornyle — et ce procédé est encore applicable au bromure — en agitant à froid sa solution dans l'éther anhydre avec du sodium en ruban, au moment de l'utiliser.

Au magnésium placé dans le ballon de l'appareil habituel, nous ajoutons d'abord une trace d'iode, puis un peu de la solution éthérée, à 40 % environ, de chlorure de bornyle, et

à l'aide d'une lampe électrique nous portons à l'ébullition. La réaction s'amorce plus ou moins vite : son déclenchement est capricieux ; mais ensuite elle se poursuit très régulièrement, à froid. Nous n'agissons sur la machine de Grignard, que lorsque la réaction est nettement engagée.

Il faut évidemment éviter la présence d'oxygène et de gaz carbonique : nous opérons indifféremment en atmosphère d'azote ou d'hydrogène purs et secs.

Dans tous nos essais où nous opérions dans des conditions de température et de dilution voisines, nous avons trouvé que la réaction de Grignard utilisait environ les 5/6 du chlorure de bornyle, tandis que celle de Würtz en prenait 1/6.

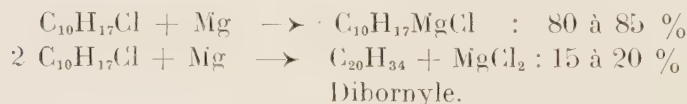
Donc si l'on hydrolyse, à l'abri de l'air, le chlorure de bornyl magnésium on obtient un mélange de camphane F. 153 — inactif et de dibornyle F. 76 E 177/13 $(\alpha_D) \pm 34^\circ$; $(\alpha_D) \pm 39^\circ 2$; $(\alpha_D) \pm 64^\circ 3$; (C_6H_6 conc. 0,1 g./cm³)

(Le signe optique du dibornyle est l'inverse de celui du chlorure initial.)

Ces deux carbures peuvent être séparés par entraînement à la vapeur d'eau, ou mieux par sublimation sous vide : le dibornyle constitue le résidu. — Ce dibornyle est sans doute un mélange d'isomères.

Théoriquement on peut le prévoir sous trois formes géométriques qui se résoudreient en cinq paires d'isomères optiques.

Nous avons été amenés à constater que seules ces deux réactions :



avaient lieu, et notamment qu'il ne se produit pas trace de bornylène lors de la confection du magnésien. Nous avons aussi constaté qu'il ne s'en formait pas, bien que cela eût été vraisemblable, lorsqu'on oxyde le magnésien en $C_{10}H_{17}OMgCl$. — Il ne s'en produit pas non plus lorsqu'on le carbonate.

Par contre, dans toutes les réactions où nous l'avons engagé avec des aldéhydes, des cétones, des éthers-sels, l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de cyclohexène, les anhydrides phthal-

que, succinique, camphorique, le bornylène apparaît en quantités variables.

Cela indique donc que le chlorure de bornylmagnésium agit sur certains corps comme un réducteur. Le bornylène étant extrêmement volatil, il faut prendre quelques précautions pour le rechercher. Nous indiquerons sommairement comment nous opérons, en général pour l'isoler, le caractériser et l'évaluer approximativement :

La solution étherée, après l'hydrolyse est lentement distillée, le condensateur étant maintenue vers -20° pendant toute l'opération. On mesure le volume du distillat et sa rotation sous 50 cm. Le résidu est ensuite sublimé sous vide (condensateur à -20°), dans un rectificateur à tubulure large. Il passe encore de l'éther plus riche en bornylène. On l'amène à un volume connu et mesure sa rotation. Puis on recueille les extrêmes têtes solides de sublimation, qui représentent du bornylène pur dont on détermine le point de fusion et le pouvoir rotatoire spécifique.

Ensuite les diverses fractions de sublimation sont constituées par un mélange de bornylène et de camphane, si le magnésien n'est pas entièrement entré en réaction : on détermine leur masse et leur pouvoir rotatoire.

Ces différentes mesures permettent d'évaluer la teneur en bornylène du produit brut. On contrôle en hydrogénant au noir de platine soit une partie du produit brut réservé à cet effet (s'il ne contient aucun autre corps susceptible de fixer H_2) soit les différentes fractions.

La mesure du volume d'hydrogène contrôle la teneur; la perte du pouvoir rotatoire (par transformation du bornylène actif en camphane inactif), caractérise le bornylène.

Ces déterminations sont très nettes, ainsi que nous allons le voir dans l'exemple suivant, où la réaction fut étudiée en détails :

ACTION DU CHLORURE DE BORNILMAGNESIUM SUR LE FORMIATE D'ETHYLE

I. Etude de la réaction.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Produits initiaux :

- chlorure de bornyle 1 mol. F. 129-130°
(α_j) — 35°33
(α_v) — 39°83 Dispersion $\frac{B}{j}$: 1,91
(α_B) — 67°83 (Benzène c = 0,1 g./cm³)
- formiate d'éthyle, 0 mol. 6; E : 52 3/4 sous 738 mm.

Le magnésien est préparé en solution étherée, en atmosphère d'azote. L'opération est poursuivie, jusqu'à disparition des dernières traces de chlorure, ce qu'il est aisé de vérifier par une prise d'essai, hydrolysée, lavée et soumise à la recherche du « chlore organique ». La condensation est faite à — 20°, en versant 0 mol. 6 de formiate d'éthyle en solution étherée très diluée sur le magnésien de 1 mol. de chlorure, assez lentement pour que, durant toute l'introduction, il n'y ait pas élévation de température. On agite ensuite, à la température ordinaire, pendant 24 heures.

L'hydrolyse faite à la manière habituelle, la magnésie est dissoute par l'acide acétique dilué.

On décante alors la couche étherée qu'on lave à l'eau jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus d'alcool méthylique. Les eaux de lavage d'une part, la couche étherée, d'autre part, sont amenées à un volume dont on prélèvera différentes parties aliquotes nécessaires aux divers essais.

Les résultats que nous indiquons pour les constituants du produit de condensation sont rapportés à la totalité d'une opération effectuée sur 1 mol. de chlorure.

Partie étherée (1 litre).

a) Recherches d'aldéhydes. Par le chlorhydrate d'hydroxylamine, en présence de bleu de bromophénol, et par comparaison avec un essai à blanc. Les deux essais donnent la même acidité à froid, après chauffage vers 60°, après abandon de plusieurs jours à la température ordinaire.

Donc absence d'aldéhyde.

Ethers-sels.

1° — 10 cm³ de la solution étherée nécessitent 3 cm³ de soude n/10 pour manifester à froid (0°) l'alcalinité permanente.

Saponifiable à froid.... 0 mol. 03

2° — 50 cm³ de la solution étherée sont traités par 50 cm³ KOH alcool à 1,88« n ». On chasse l'éther très lentement (en 5 h.).

Titrage en retour H₂SO₄n 80 cm³

Ethers-sels totaux 0 mol. 28

3° — Un essai de saponification avec la KOH aqueuse par agitation permanente, température variant de 15 à 30°, donna les renseignements suivants :

Saponifié au bout de 24 heures	0 mol. 16
— — 18 —	0 mol. 172
— — 15 jours	0 mol. 19
— — 18 —	0 mol. 19

A ce moment il fut retrouvé dans la couche étherée surnageant, par un indice pris à la potasse alcoolique, 0 mol. 09.

Indice d'hydrogénation. — C'est une des méthodes que nous avons employées à la détermination du bornylène. Ce corps en présence de noir de platine, fixe très rapidement une molécule d'hydrogène en donnant du camphane et perdant ainsi éventuellement son pouvoir rotatoire.

L'indice de H² fut effectué sur le produit brut, et sur le produit saponifié, la saponification pouvant *a priori* entraî-

ner une autre modification de la composition et notamment une nouvelle formation de bornylène par destruction d'un « dicamphanylcarbinol », possible.

Sur le produit brut :

50 cm³ (1/20) de la solution éthérée fixent (en 10 min.);
318 cm³ de H; température 15°; pression (corr.) 749,4;
C₁₀H₁₆ : 0 mol. 265.

Sur le produit saponifié :

1/15 du produit total fixe :

405 cm³ de H Temp. 14° Pression 734 mm.
C₁₀H₁₆ : 0 mol. 25.

Notons dans ce dernier cas les rotations de la solution avant et après hydrogénation (sous 20 cm.) :

	J	V	B
Avant	+ 12'	+ 20'	+ 32'
Après	- 16'	- 18'	- 30'

Extraction des alcools. — Un volume connu du produit brut, saponifié, séché en sol. éthérée est traité successivement par le sodium et l'anhydride phtalique.

On ajoute de l'eau, alcalinise légèrement et sépare la partie aqueuse de la couche éthérée. La solution aqueuse est acidifiée par HCl dilué qui précipite un solide qu'on reprend par le chloroforme. Ce solvant est chassé par distillation, d'abord sous la pression ordinaire et finalement sous vide.

Le résidu solide brut obtenu est pesé. On détermine son point de fusion et son indice de saponification.

Avant hydrogénation :

200 cm³ (1/5) de la solution éthérée donnent M. 22 g. 5.
Indice de saponification, 1 g. 2026 sont traités par 20 cm³
KOH alcool. à 1 mol. 61/litre, titrage en retour
24 cm³ 1 H₂SO₄n.
Masse moléculaire : 298.

Après hydrogénation :

200 cm³ de la solution étherée donnent M : 21 g. 5.

Indice de saponification, 1 g. 3382, 20 cm³ KOH à
1 mol. 61 /litre, en retour 23 cm³ 25 H₂SO₄n.

Masse moléculaire : 299.

D'autre part, des cristallisations répétées de ce phtalate brut dans l'acétone, et sur lesquelles nous reviendrons, donnent pour ce qui nous intéresse actuellement les résultats suivants :

	<i>Produit brut</i>	<i>Produit purifié</i>
Masse	97 g.	87 g.
F.	154°	160°
Masse moléculaire.....	298-299	318

La saponification du produit purifié fournit un alcool solide F. 89° sur lequel un indice d'H mobile pris par la méthode de Tchugaeff¹ donna le résultat suivant :

Substance	0 g. 1024
Volume lu	14 cm ³ 8 à 14°
Pression corr.	742 mm. 5
H mob. %	0,599

Séparation des carbures. — Les extractions phtaliques opérées avant et après hydrogénation laissent des parties étherées contenant des carbures que nous nous proposons d'évaluer. Il nous faut aussi prouver que le carbure éthylénique, hydrogéné dans le produit brut est bien du bornylène, et pour cela en séparer une fraction aussi pure que possible. D'où la suite d'opérations :

1° *Sur l'extrait étheré non hydrogéné.* — (Il représente 1 /5 de la préparation). On distille l'éther très lentement. Le résidu est soumis à une sublimation très lente, sous vide. On recueille une fraction de tête, aussi minime que possible, mais suffisante toutefois pour permettre une mesure polarimétrique et

1. Tchugaeff, *D. ch. G.*, 1902, t. XXXV, p. 3912.

un indice d'hydrogénation. Ces têtes recueillies, le résidu est entraîné à la vapeur d'eau.

Ether distillé :

Volume 750 cm³ Rotations sous 40 cm., ρ_J : + 8' ; ρ_B : + 14'

Têtes de sublimation :

F. 117-118°; masse 0 g. 7268.

Dilués à 25 cm³ (ether)

	J	V	B
	—	—	—
sous 20 cm.	+ 48'	+ 56'	+ 1°30'
D'où :			
	$(\alpha_J) = + 13^{\circ}77$		
	$(\alpha_V) = + 16^{\circ}05$	B/J = 1,87	
	$(\alpha_B) = + 25^{\circ},8$		

De cette solution (0 g. 7268 dans 25 cm³), 20 cm³ sont hydrogénés.

Ils fixent à 15° sous 740 mm., 105 cm³ de H².

(Calculé pour C₁₀H₁₆, 101 cm³)

Les pouvoirs rotatoires de la solution hydrogénée sont nuls (aux trois longueurs d'onde J. V. B.).

Entraîné à la vapeur d'eau :

Masse 5 g. 5 dont 2 g. 9394 sont dilués à 25 cm³ (ether).

Sous 20 cm.	J = + 1°42'	(α_J) + 7°23
	V = + 2°2'	(α_V) + 8°65
	B = + 3°24'	(α_B) + 14°46

Résidu :

Masse : 6 g. qui après cristallisation dans l'alcool méthylique, offrent les constantes suivantes :

(Masse, 4 g.)..... F. 76°

dont 1 g. 1276 dilués à 25 cm³ (ether)

sous 20 cm.	J + 3°4'	(α_J) + 34°
	V + 3°32'	(α_V) + 39°19
	B + 5°48'	(α_B) + 64°33

2° *Sur l'extrait éthéré hydrogéné* (1/5 de la préparation).

— On distille l'éther très lentement et entraîne le résidu à la vapeur d'eau. On recueille les produits séparés.

Entraîné : masse 11 g. F. 148°

2 g. 7360 dilués à 25 cm³(éther) ρ_{20} cm. : + 18'

Les 8 g. qui restent sont sublimés sous vide. Le sublimat F. 151° 1 g. 6378 dilués à 25 cm³ (éther) ρ_{20} cm. = 0°.

Il reste des traces de produit non sublimé. Ce résidu est dextrogyre.

Résidu :

6 g. qui, après purification identique à celle de l'essai précédent donnent 4 g. F. 76°.

Essais effectués sur les eaux d'hydrolyse.

Nous y avons recherché et dosé l'alcool méthylique selon la méthode et le mode opératoire indiqués par Villavecchia¹. Le principe est le suivant : l'alcool méthylique est oxydé en aldéhyde formique qu'on décèle par la fuschine décolorée. On compare ensuite la décoloration obtenue avec celle que, dans les mêmes conditions, fournissent des solutions à teneur connue en alcool méthylique.

Disons que, pour nos essais, il faut préalablement procéder à l'élimination des impuretés contenues dans les eaux d'hydrolyse.

I. Les eaux totales d'hydrolyse de notre préparation (effectuée sur une molécule de chlorure de bornyle) furent amenées à 4 litres. La purification fut effectuée sur un litre et les essais sur 100 cm³ (têtes de distillation). Ces essais donnèrent la même coloration qu'un liquide contenant 0 cm³ 05 % d'alcool méthylique pur.

II. Cette même recherche fut effectuée sur les eaux d'hydrolyse d'une autre opération, conduite en respectant autant que possible les conditions de la première, et n'en différant consciemment que sur un point : le magnésium était employé en défaut, au lieu d'être en excès, et la condensation n'était faite qu'après disparition complète de tout le magnésium.

(Chlorure 1 mol. Mg. 0^{at},66 HCO₂C₂H₅, 0 mol. 6)

1. Villavecchia, *Traité de Chimie analytique appliquée*, p. 326.

Dans ces conditions, les eaux d'hydrolyse ne contiennent pas d'alcool méthylique. La recherche qualitative donne un résultat négatif.

Essai de réduction du bornylène, dans des conditions voisines de celles de l'hydrolyse.

Utilisant 2 fioles de même capacité et de même forme, on met dans l'une (a) 1 g. de magnésium, dans l'autre (b) 3 g. 5 de bicarbonate de soude, dans chacune 25 cm³ d'eau et 25 cm³ d'une même solution étherée de bornylène.

Puis on verse dans chacune, à la même vitesse et en agitant également un même excès d'acide acétique. On décante ensuite les couches étherées et l'on mesure leur rotation à la raie D sous 20 cm.

a) 1°28'

b) 1°26'

Interprétation des résultats obtenus.

La condensation du formiate d'éthyle sur le chlorure de bornylmagnésium fournit :

Un alcool C₁₀H₁₇CH₂OH, partiellement étherifié.

Du bornylène C₁₀H₁₆,

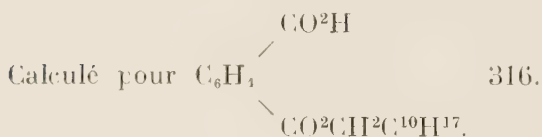
Du camphène.

Du dibornyle.

Composition du produit brut.

Alcool :

Cet alcool possède un phtalate de masse moléculaire 318.



L'alcool lui-même contient H mob. % 0,599

Calculé pour C₁₀H₁₇CH₂OH 0,595

(Nous apporterons d'ailleurs, ultérieurement d'autres faits prouvant que l'alcool engendré peut être considéré comme $C_{10}H_{17}CH_2OH$ à peu près pur.)

1/5 de la préparation donne, d'un phtalate brut de masse moléculaire 298-299, 22 g. ce qui fait pour l'ensemble 0 mol. 369. Si l'on admet que l'impureté principale est de l'acide phtalique, on trouve par un calcul facile :

Alcool. 0 mol. 34

De ces 0 mol. 34, 0 mol. 25 sont à l'état d'éther-sel, probablement de formiate, dans la solution primitive.

Les 0 mol. 03 saponifiables à froid sont d'un éther éthylique ou méthylique, l'acétate ni le formiate de l'alcool terpénique $C_{10}H_{17}CH_2OH$ ne se saponifiant dans ces conditions.

Carbures :

Étant donnée la remarquable volatilité du bornylène, il faut s'attendre à ce que les différentes déterminations de la teneur en ce carbure ne concordent pas et soient d'autant plus inexactes que le produit sur lequel on les fait a subi des traitements plus nombreux.

I. L'indice d'hydrogénation effectué directement sur la solution éthérée indique une teneur :

Bornylène. 0 mol. 265

II. La séparation des carbures sur l'extrait non hydrogéné avait surtout pour but d'isoler un peu de bornylène pour l'identifier.

- 1° Par son point de fusion;
- 2° Par son activité optique;
- 3° Par la perte de cette activité par hydrogénation;
- 4° Par la mesure de l'hydrogène fixé.

Toutefois, nous pouvons grossièrement calculer, d'après cet essai, la proportion de bornylène en utilisant les pouvoirs rotatoires des différentes fractions, sublimées ou entraînées. On trouve ainsi :

Dans l'éther.....	1 g. 82
Têtes de sublimation	0 g. 73
Entraîné vapeur d'eau.....	2 g. 93
	5 g. 48

Soit environ pour l'ensemble : 0 mol. 2.

Ce même essai indique pour le camphane :

$$(5,48 - 2,9) \frac{5}{138} = 0 \text{ mol. } 1$$

et pour le dibornyle :

$$\frac{6 \times 5}{274} = 0 \text{ mol. } 1$$

III. La séparation des carbures sur le produit hydrogéné nous permettra des mesures un peu plus exactes; Ce produit ne contient plus que camphane et dibornyle, ainsi que le prouve l'inactivité des têtes du produit entraîné puis sublimé.

Les 11 g. entraînés à la vapeur sont formés de :

$$\text{Dibornyle.....} \frac{1,1276}{1,736} \times \frac{18}{184} \times 11 = 0 \text{ g. } 44$$

$$\text{Camphane } 11 - 0,44 = 10 \text{ g. } 56$$

Le résidu est formé de 6 g. de dibornyle.

Dibornyle total... 0 mol. 11

Camphane (Σ bornylène + camphane primitifs.)

$$10,56 \times \frac{5}{138} = 0 \text{ mol. } 38$$

En résumé la composition du produit brut, exprimé d'après les résultats qui nous semblent les plus exacts est la suivante :

	mol.	g.	
Alcool) éthers	0,25	49	comptés en formiate.
/ libre	0,09	15	
Bornylène	0,265	36	
Camphane	0,11	15	
Dibornyle (en 1/2 mol.)	0,22	32	
	0,935	147	

Remarque. — Dans deux opérations, autres que celle que nous avons détaillée, effectuées dans les mêmes conditions, nous avons trouvé, après avoir chassé l'éther, respectivement 137 et 141 g. de produit brut nombres inférieurs au poids trouvé dans l'analyse, ce qui provient évidemment de la perte en bornylène, lors de la distillation du solvant.

Conclusions

Entre le magnésien et l'éther-sel considéré on pouvait prévoir les processus réactionnels suivants (voir le tableau page 48) aboutissant aux formations I, II et III.

Nous n'avons pas trouvé d'alcool $C_{10}H_{17}-CHOH-C_{10}H_{17}$; s'il se forme et subsiste c'est à l'état de traces perdues dans les queues de cristallisation du phtalate ou du dibornyle.

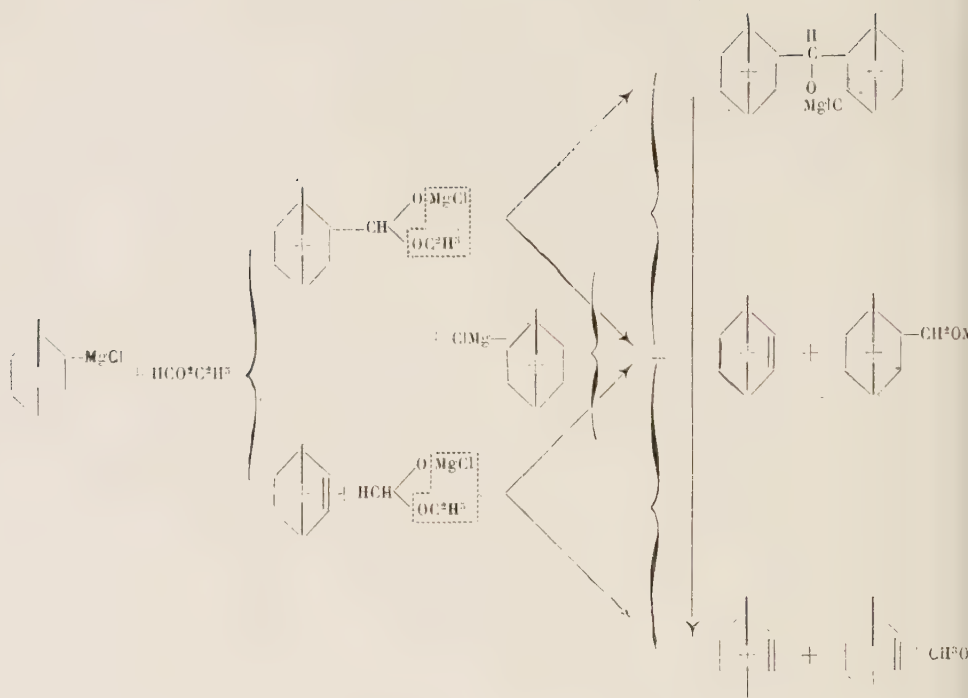
La formation III pouvait être mise en évidence par l'existence d'alcool méthylique dans les eaux d'hydrolyse. Ces eaux en contiennent en effet, mais il provient de la réduction du formiate d'éthyle, non par $C_{10}H_{17}MgCl$, mais par le magnésium en excès, lors de l'hydrolyse. L'essai comparatif, sans magnésium en excès, le prouve.

La formation II exige des quantités équivalentes de bornylène et de bornylcarbinol. Notre dernier essai indique que dans les conditions de l'hydrolyse, le bornylène n'est pas réduit en camphane : la différence 0 mol. 08 entre l'alcool et le bornylène représente la quantité de ce carbure perdu au cours des manipulations d'hydrolyse et de lavage de la solution éthérée. Notons que cela représente aussi la fraction de molécule terpénique, non retrouvée dans le produit brut (0 mol. 93 au lieu de 1).

Nous admettons donc que dans les conditions opératoires choisies, l'action du formiate d'éthyle sur le magnésien du chlorure de bornyle s'exprime uniquement par l'équation :



réaction qui utilise 68% du chlorure initial.



Elle donne un alcool $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{CH}_2\text{OH}$ avec des rendements de 34% (du chlorure mis en jeu).

II. Propriétés du camphane-carbinol et de quelques dérivés.

Nous nous sommes tout d'abord proposé de savoir si l'alcool dont nous avons décrit le mode de formation pouvait être considéré comme un individu chimique.

Le phtalate brut fut fractionné par cristallisation dans le benzène. Sur les diverses fractions la détermination d'un indice de saponification pouvait déceler la présence d'un dibornyl-carbinol, tandis que les propriétés physiques — point de fusion, pouvoirs rotatoires — étaient susceptibles d'indiquer la présence d'isomères dans chacune des séries $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{CH}_2\text{OH}$ et $(\text{C}_{10}\text{H}_{17})_2\text{CHOH}$ prévues.

Les masses moléculaires des deux phtalates considérés sont 316 et 452. Or, toutes les mesures nous donnèrent des nombres égaux ou inférieurs à 320, sauf l'une d'elles, 361, effectuée sur les ultimes queues qui représentent une fraction insignifiante du produit initial.

D'autre part, si l'on considère les constantes physiques des différentes fractions, on peut admettre que le phtalate est un mélange d'isomères.

Nous avons seulement étudié l'alcool provenant de la fraction (5). (F. 160-161°) (voir tableau ci-dessous).

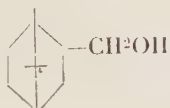
Cet alcool oxydé, donne un acide camphane-carbonique F. 68-70° identique à une fraction de celui qu'on obtient par la carbonatation du chlorure de bornylmagnésium.

D'autre part, ce même acide camphane-carbonique éthérifié, puis réduit par le sodium et l'alcool, donne un alcool F. 88-89 identique à celui que nous avons préparé.

Nous sommes parvenus d'autre part, mais avec de bien médiocres rendements, à poursuivre l'oxydation :

$C_{10}H_{17}CH_2OH \rightarrow C_{10}H_{17}CO_2H \rightarrow$ jusqu'au stade camphre.

Si l'on admet la formule classique de ce corps, si l'on admet aussi que cette dernière opération se produit sans transposition, l'alcool $C_{10}H_{17}CH_2OH$ F. 89° que nous avons préparé peut être représenté par le schéma :



Partie expérimentale.

(Les constantes du chlorure de bornyle initial sont celles indiquées dans la première partie).

Fractionnement du phtalate. (Cristallisations dans le benzène pur.)

Les pouvoirs rotatoires furent pris sur la solution acétone du produit (concentration 0,05 g./cm³ sauf toutefois pour la fraction 12, pour laquelle C = 0,025 g./cm³.)

	Masse en g.	Masse moléculaire	Fusion	Pouvoirs rotatoires			Dispersion : B/J
				(α_D)	(α_V)	(α_B)	
1	8,95	320	157,5-158	—11,05	—11,55	—19,33	1,75
2	33,26	318	159,5-160	—12,05	—13,18	—21,50	1,78
3	38,20	320	159,5-160	—12,03	—13,24	—21,26	1,77
4	51	316	160-161	—12,09	—13,33	—21,39	1,77
5	87,70	320	160-161	—10,54	—12,05	—19,20	1,82
6	»	»	157-159	—11,17	»	—20,09	1,80
7	4,25	319	152-154	»	»	»	»
8	2,25	318	150-153	— 8	— 9	—14	1,75
9	25,4	317	150-151	— 9,52	—10,27	—16,13	1,69
10	5,52	320	150-151	— 8,77	— 9,62	—15,28	1,74
11	5,90	320	142-145	— 8,03	— 9,57	—14,92	1,85
12	2,8	361	142-144	— 4,33	— 4,33	— 9,41	2,14

La fraction de corps (5) F. 160-161 apparaît sous forme de très beaux cristaux incolores, solubles à froid dans l'éther et l'acétone, moins dans l'alcool, moins encore dans le benzène.

CAMPHANE-CARBINOL $C_{10}H_{17}CH_2OH$

Pour l'obtenir il suffit de dissoudre le phtalate dans un léger excès de soude et distiller. L'alcool entraîné est pressé sur filtre et séché sous vide en présence de P₂O₅. C'est un solide blanc, d'odeur camphrée, soluble dans la plupart des solvants organiques.

Fusion. — Le produit donné par la saponification fond à 88-89°. Nous avons cherché à le purifier et ne pouvant songer à le recristalliser, parce qu'il est trop soluble dans tous les solvants, et qu'il précipite d'une solution hydroalcoolique sous forme huileuse, nous l'avons réentraîné à la vapeur d'eau; il fondait alors à 62-64°. Ce produit réentraîné fondait à 86°, un nouvel entraînement le ramenait à 62-64°, et les entraînements suivants le ramenèrent à 88°.

1 ^{er} entraînement	88-89	6 ^e entraînement	87-88
2 ^e —	62-64	7 ^e —	86-87
3 ^e —	86	8 ^e —	84-85
4 —	62-64	9 ^e —	87-88
5 ^e —	86-87		

Nous avons essayé d'obtenir des cristaux suffisamment gros des deux formes pour les comparer, en abandonnant des solutions étherées sous siccateur. Les deux produits obtenus avaient le même point de fusion 89°.

Pouvoirs rotatoires.

Ainsi qu'on pouvait le prévoir, les produits F. 62-64° et F. 88-89° ont en solution les mêmes pouvoirs rotatoires.

F. 62-64	F. 88-89
Solvant acétone : C = 0,05 g. /cm ³	
(α_J) — 33°18	— 33°
(α_v) — 37,18	— 37
(α_B) — 61,98	— 62,33
Dispersion $\frac{B}{J}$ 1,88	

Indice de H mobile.

Nous avons déjà indiqué les nb. qui nous donnèrent :

H mob. %	0,599
Calculé pour C ₁₀ H ₁₇ C ₆ H ₅ OH	0,595

Formylation. — On chauffe 1 heure au B. M. le mélange d'alcool et d'acide formique, ce dernier en excès. On reprend par l'eau, lave jusqu'à neutralité, sèche sur SO₄Na₂.

Le liquide ainsi obtenu, possède à 14°5 un indice de réfraction $n = 1,475$ (déterminé au réfractomètre d'Abbe), sa densité à 14°5 par rapport à l'eau 4° est 0,9876; indice de saponification : 0 g. 2881 saponifiés par 10 cm³ KOH à 1 mol. 88 par litre, à l'ébullition.

En retour, H₂SO₄n 17cm³ 35

D'où : Masse moléculaire 198

Calculé pour HCO₂C₆H₅C₁₀H₁₇ 196

D'après les nombres précédents :

$$\text{Réfraction moléculaire } \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d} = 55,85$$

$$\Sigma \text{ des réfractions atomiques (HCO}_2\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_{17}) = 55.$$

Acétylation. — On chauffe 2 heures au B.-M. un mélange de masses égales de d'alcool, d'anhydride acétique et d'acétate de sodium anhydre. — On reprend par l'eau, lave, sèche sur SO_4Na_2 .

Le liquide obtenu distille à point fixe, sans laisser de résidu.

$$\text{Eb} = 127^{\circ}5/18 \text{ mm.}$$

$$\text{Indice de réfraction à } 18^{\circ} \dots\dots\dots 1,470$$

$$\text{Densité à } 18^{\circ} / \text{eau à } 4^{\circ} \dots\dots\dots 0,9868$$

Indice de saponification :

$$1 \text{ g. 0406 saponifiés par } 10 \text{ cm}^3 \text{ KOH à } 1 \text{ mol., } 61 / \text{litre.}$$

$$\text{En retour H}_2\text{SO}_4 \text{ n } \dots\dots\dots 11 \text{ cm}^3$$

$$\text{D'où : Masse moléculaire } \dots\dots\dots 204$$

$$\text{Calculé pour CH}_3\text{CO}_2\text{-CH}_2\text{-C}_{10}\text{H}_{17} \dots\dots 210$$

$$\text{Réfraction moléculaire } \dots\dots\dots 59,37$$

$$\Sigma \text{ des réfractions atomiques } \dots\dots\dots 59,60$$

Paranitrobenzoate. — La solution éthérée de l'alcool est traitée par du Na dont on retire l'excès lorsque la réaction est terminée. On ajoute alors le chlorure de paranitrobenzoyle. On essore au bout de trois jours et reprend le résidu par l'alcool bouillant.

On obtient de beaux cristaux, jaune très clair, F. 126° .

Indice de saponification :

$$0 \text{ g. 5386 saponifiés par } 20 \text{ cm}^3 \text{ KOH alcool à } 1 \text{ mol. } 57 / \text{litre.}$$

$$\text{Titrage en retour H}_2\text{SO}_4 \text{ n } \dots\dots\dots 29 \text{ cm}^3 7$$

$$\text{Masse moléculaire } \dots\dots\dots 316$$

$$\text{Calculé pour O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{-CH}_2\text{-C}_{10}\text{H}_{17} \dots\dots 317$$

Dosage de N :

$$\text{Subst. } 0 \text{ g. 3618 } \quad \text{N : } 14 \text{ cm}^3 3 \text{ à } 16^{\circ} \text{ sous } 725 \text{ mm. } 8 \text{ corr.}$$

$$\text{Trouvé N } \% \dots\dots\dots 4,45$$

$$\text{Calculé pour C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N } \dots\dots\dots 4,41$$

Pouvoirs rotatoires :

(0 g. 6738 dilués à 25 cm³ éther)

	J	V	B	
$\rho/20$ cm.	— 30'	— 50'	— 1°20'	$B/J = 2.66$
$[\alpha]$	— 9°27	— 15.46	— 4°74	

(Ether C = 0.027 g./cm³).

Oxydation du camphane-carbinol en acide camphane-carbonique

Dans 250 cm³ d'eau, on met 6 g. 8 d'alcool, 4 g. 85 de KMnO₄; 1 g. 02 de soude. On agite à froid pendant trois jours. On essore. Le filtrat additionné d'HCl donne un précipité qu'on sépare et sèche sous vide.

Masse : 3 g. 12 F. : 69-71 Rendement : 43 %.

(Notons qu'un mélange de ce produit et d'acide camphane-carbonique F. 69-70 préparé par carbonatation de C₁₀H₁₇-MgCl fond à 69-70°) :

Indice acidimétrique

0 g. 1824 dissous dans 25 cm³ NaOH n/10

En retour 15 cm³ 1 H₂SO₄ n/10

Masse moléculaire	} trouvée	184
		} calculée

Pouvoirs rotatoires.

1 g. 2500 dilués à 25 cm³ (benzène).

	J	V	B	(α_J)	(α_V)	(α_B)
$/20$ cm.	— 60'	— 62'	— 150'	— 10°	— 10°3	— 25°

$$\frac{B}{J} = 2,5)$$

(Benzène C = 0,05 g./cm³)

*Camphane-carbinol préparé par réduction
d'un acide camphane-carbonique¹.*

La carbonatation du chlorure de bornylmagnésium conduit à un produit acide qui brut fond à 58°. De ce produit, on peut

1. Cf. Rupe et Hirschmann, *Helv. chim. Acta*, 1928, t. XI, p. 1180.

extraire, entre autres fractions, un corps ayant les propriétés suivantes :

F. 69-70°	(α_J) — 2°	(α_V) — 2°33	(α_B) — 6°66	
	(Benzène C = 0,05 g./cm ³)			
Masse moléculaire déterminée par acidimétrie.....	183			
Calculée pour C ₁₀ H ₁₇ CO ₂ H	182			

Préparation du camphane-carbonate d'éthyle. — Nous avons employé la méthode de Houben¹ en la modifiant légèrement.

On dissout 36 g. 4 (1/5 mol.) de l'acide dans 150 cm³ d'alcool à 97°. La solution étant refroidie et maintenue à 0° on la sature d'HCl sec, et on abandonne 12 h. à 0°. Puis on chauffe doucement pendant 24 h.; il distille lentement du chlorure d'éthyle et de l'alcool. Finalement on distille au bain-marie, il reste alors deux couches dans le ballon. On décante. La couche supérieure est du camphane carbonate d'éthyle presque pur (42 g.). On la sèche sur SO₄Na₂ et la distille sous vide. Eb : 110-112 sous 6 mm.

Presque tout passe à 111°. Il reste très peu de résidu.

Cette éthérification est donc pratiquement quantitative.

L'éther-sel obtenu possède les pouvoirs rotatoires suivants :

(α_D)	(α_J)	(α_V)	(α_B)	
— 2°03	— 2°18	— 2°68	— 6°66	B/J : 3,28
Produit pur, d = 0,976.				

Réduction du camphane-carbonate d'éthyle par le sodium et l'alcool.

L'éther dissous dans quatre fois son poids d'alcool, coule lentement sur six atomes de Na en gros morceaux. Après plusieurs heures d'ébullition au bain-marie on ajoute de l'alcool pour dissoudre tout le sodium, puis de l'eau. On distille l'alcool. Il reste deux couches dans le ballon.

La couche supérieure additionnée d'un peu d'eau, reste

1. Houben, *D. ch. G.*, 1910, t. XLIII. p. 3439.

limpide, mais l'addition d'une plus grande quantité d'eau donne un précipité facile à essorer.

Ce précipité est entraîné à la vapeur d'eau. On recueille deux fractions qui sont séchées sous vide :

1 ^{re} fraction	2 ^e fraction
F. 86-87°	F. 88-89°
—	—
(α_J) — 27°91	— 25°
(α_V) — 31°64 $\frac{B}{J} = 1,97$	— 28°24 $\frac{B}{J} = 1,96$
(α_B) — 54°93	— 49°
(Acétone C = 0,1 g./cm ³)	(Acétone C = 0,03 g./cm ³)

Le produit F. 88-89° mélangé à l'alcool F. 88-89° obtenu par action du formiate d'éthyle sur $C_{10}H_{17}MgCl$, conserve le même point de fusion. L'activité optique est plus faible que celle de l'alcool provenant de la première préparation.

Oxydation de l'acide camphane-carbonique en camphre.

Nous voulions par cette opération relier l'alcool décrit : $C_{10}H_{17}CH_2OH$ au camphre, point de repère de la structure en cette série terpénique.

L'alcool oxydé au permanganate fournit l'acide $C_{10}H_{17}CO_2H$, F : 69-70°. Nous avons cherché à oxyder cet acide en camphre.

Ikeda¹ signale l'obtention de camphre dans l'oxydation d'un acide camphane-carbonique F. 80° par l'ozone.

Nous avons obtenu du camphre F. 178° (corr.) en oxydant l'acide camphane-carbonique F. 69-70° par le permanganate alcalin.

Nous avons fait plusieurs essais en modifiant soit la température (15 et 100°) soit la quantité de MnO_4K , l'acide étant dans tous les cas sous forme de sel de Na (1 mol.) en présence d'un excès (1 mol.) de soude et dilué dans soixante fois son poids d'eau.

Dans tous les cas les rendements en camphre furent très mauvais, soit qu'une grosse partie de l'ac. camphane-carbo-

1. Ikeda, *Scient. Papers of the Inst. of Ph. and Ch. Res.*, Tokio, 1927, n° 103.

nique restât inaltérée (faible excès de MnO_4K ou température ordinaire, même au bout de vingt jours) soit qu'au contraire il fût presque complètement détruit en CO_2 et H_2O .

*Préparation du camphane-carbinol
par action du trioxyméthylène
sur le chlorure de bornylmagnésium.*

Le magnésien préparé selon la méthode habituelle (1/2 mol.) on ajoute 15 g. de trioxyméthylène sec et on agite pendant plusieurs jours.

On chauffe ensuite à l'ébullition pendant deux jours, on distille la majeure partie de l'éther et chauffe à nouveau pendant une heure.

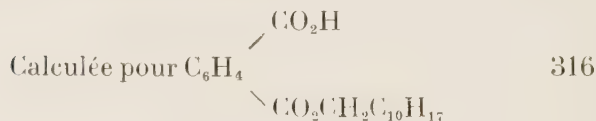
Après refroidissement, on hydrolyse à la glace, dissout la magnésie à l'acide acétique. La partie étherée est lavée, séchée et soumise à l'extraction phtalique. On obtient ainsi finalement un solide qui, brut, fond de 145 à 148° et après cristallisation dans le benzène de 157 à 159° .

Le mélange de ce phtalate avec une portion de celui du camphane-carbinol F. $157-159^\circ$ fond à la même température.

Indice de saponification.

0 g. 4068 saponifiés par 10 cm^3 KOH alcool. à 1 mol. 61/litre.

En retour H_2SO_4 n 13 cm^{35}
D'où, masse moléculaire 313



Pouvoir rotatoire. [0 g. 6258 dilués à 25 cm^3 (acétone).]

	J	V	B	
$\rho/20 \text{ cm.}$	— 36'	— 38'	— 1°4'	$\frac{B}{J} = 1,78$
$(\alpha) \text{}$	— 11°98	— 12°65	— 21°31	
Acétone $c = 0,025 \text{ g./cm}^3$.				

Toutes ces propriétés sont très voisines de celles du phtalate de camphane-carbinol. Rappelons que la fraction (2) de ce phtalate par exemple, était caractérisée par les constantes : F. 159-160° (α_d)—12°05 (α_v)—13°18 (α_B)—21°50 $\frac{B}{J}$: 1,78 nombres identiques, aux erreurs de mesure près, aux précédents.

Les rendements de cette préparation, en camphane-carbinol, sont très mauvais 0,5 %.

Conclusions.

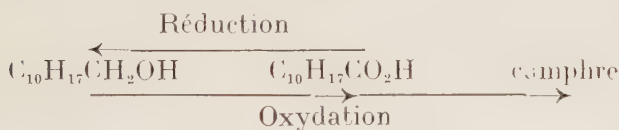
Les alcools $C_{10}H_{17}CH_2OH$, préparés à partir du chlorure de bornylmagnésium :

1° Par action de CO_2 , et réduction de l'éther éthylique de l'acide camphane-carbonique (F. 69-70) formé;

2° Par action du trioxyméthylène;

3° Du formiate d'éthyle, sont identiques;

Si l'on tient compte des réactions décrites :



on peut appeler cet alcool camphane-2-carbinol, ou Bornyl-méthanol.

L'excellence des rendements de la préparation au formiate d'éthyle, est à signaler parmi les réactions de ce magnésien. Ils atteignent 34 % du chlorure mis en jeu, le maximum théorique étant 50 %. Ce résultat est à rapprocher à celui qu'on obtient dans l'action sur le même magnésien, de la méthyl-N-formanilide qui conduit à l'aldéhyde-bornylformique avec des rendements de 40 %. La parenté des groupements fonctionnels mis en jeu permet de penser que les corps intermédiaire formés sont respectivement :



La plus grande stabilité du second permettrait à l'aldéhyde de subsister jusqu'à l'hydrolyse, tandis que dans le premier cas le complexe aldéhyde instable donnerait une aldéhyde à grande aptitude réactionnelle (si l'on veut à l'état naissant) qui serait rapidement réduite par une seconde molécule $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{MgCl}$.

ESSAIS DE CONDENSATION DU CHLORURE DE BORN- NYLMAGNÉSIUM AVEC D'AUTRES ÉTHERS-SELS : ACÉTATE ET BENZOATE D'ÉTHYLE

L'action du formiate d'éthyle s'étant montrée simple, précise et anormale, nous devons voir si d'autres éthers-sels se comporteraient de la même manière.

L'acétate d'éthyle nous eut ainsi conduit au bornyl-méthylcarbinol $C_{10}H_{17}-CHOH-CH_3$. Il n'en est rien, ainsi que le prouvent deux essais effectués, l'un dans des conditions identiques à celles que nous avons choisies pour le formiate d'éthyle, l'autre en élevant progressivement la température jusque vers 75° .

Nous n'avons pu déceler ni la présence de l'alcool $C_{10}H_{17}-CHOH-CH_3$, recherché par traitement du produit brut au sodium puis à l'anhydride phtalique, ni la cétone $C_{10}H_{17}-CO-CH_3$ recherchée par le chlorhydrate de semicarbazide.

Le produit débarrassé de l'éther et de l'acétate d'éthyle resté en solution étherée, est presque exclusivement formé de camphane ($4/5$ environ), corps de sublimation, $F.156 (\alpha) = 0$ et de « dibornyle » ($1/5$ environ) résidu de sublimation, $Eb_{13} : 177-180^\circ$, $F. 76^\circ$. Cependant il renferme un peu ($1/100$ environ) de bornylène. Les extrêmes têtes de sublimation fondent à 90° et sont légèrement dextrogyres (α_D) = $+ 7^\circ$ (éther conc. $0,007 \text{ g/cm}^3$). Nous étions partis de chlorure gauche, et l'on sait que son magnésien fournit du bornylène de signe contraire.

Le produit brut renferme aussi un autre corps que nous avions supposé être la bornyl-méthyl-cétone, mais que nous n'avons pu identifier.

Des dosages au chlorhydrate d'hydroxylamine, en comparaison avec des essais à blanc, indiquent une teneur de $0,02$

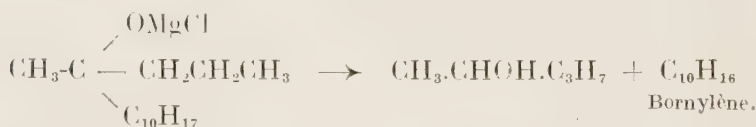
mol. de cétone (pour 1 molécule de chlorure initial). D'autre part, en fractionnant le produit brut de la deuxième opération, nous avons obtenu quelques grammes d'un liquide Eb_{13} : 120-130°.

En traitant par le chlorhydrate de semicarbazide, dans les conditions habituelles (alcool aqueux, acétate de potassium) soit le produit brut, soit cette fraction, on obtient un solide insoluble dans l'eau et dans l'éther, difficilement soluble dans l'alcool bouillant d'où il cristallise par refroidissement F. 249-250° corr. sans décomposition. Mais ce produit contient 46,4% d'azote. (La semicarbazone de la bornyl-méthyl-cétone fond à 225° et contient N % 17,72.)

En somme l'action de l'acétate d'éthyle sur le chlorure de bornylmagnésium sans être rigoureusement nulle, est pratiquement négligeable. Il en est de même avec le benzoate d'éthyle.

Signalons un essai dont le résultat fut également négatif, et qui nous fut suggéré par l'inactivité de ces éthers.

La bromure de propyl-magnésium réagissant normalement sur l'acétate d'éthyle conduit à la pentanone dissymétrique $CH_3.CO.C_3H_7$. En produisant cette réaction en présence de chlorure de bornylmagnésium on pouvait espérer qu'il se fixerait sur la cétone naissante provisoirement :

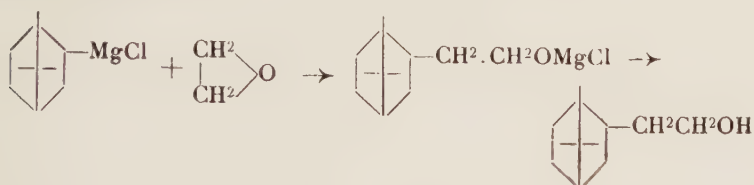


en laissant, par élimination de bornylène, le 2-pentanol. Et peut-être, le passage de la cétone à l'alcool s'étant fait sous l'influence du radical bornylique optiquement actif, obtiendrait-on un pentanol-2 lui-même actif.

Mais le produit de la réaction, fractionné par distillation, ne donna aucun palier à 118-119, température d'ébullition, de cet alcool.

ACTION DE L'OXYDE D'ÉTHYLÈNE

L'oxyde d'éthylène ne manifeste à froid aucune réaction avec le chlorure de bornyl-magnésium en solution étherée. Si l'on chasse l'éther, une réaction très violente se déclenche vers 90°. Elle conduit à l'obtention, après l'hydrolyse, du produit de formation normale : le camphane-éthanol $C_{10}H_{17}.CH_2CH_2OH$



Mode opératoire.

1/2 molécule de magnésien est préparée dans les conditions habituelles à partir de 0,6 mol. d'un chlorure.

$$\begin{array}{l}
 \text{F. } 129-130^\circ \quad (\alpha_v) -40^\circ \quad (\alpha_B) -66.07 \\
 \text{(Benzène conc. } 0,04 \text{ g. /cm}^3\text{)}
 \end{array}$$

Refroidie vers -10° , la solution étherée reçoit un excès (3/4 mol. env.) d'oxyde d'éthylène sec. 24 heures plus tard, une partie de l'éther est chassée, et remplacée par l'oxyde de butyle anhydre. On élève progressivement la température. Lorsque la masse gris ardoise devient brusquement blanche, on plonge immédiatement le ballon dans un mélange réfrigérant, ce qui n'empêche qu'une partie du produit soit projetée dans le ballon récepteur de l'éther distillé.

Le produit est ensuite dilué dans l'éther, traité par la glace, puis par l'acide sulfurique 1/10 glacé. La couche étherée lavée, séchée, est soumise à l'extraction phtalique dans les

conditions habituelles. Le phtalate acide, précipité de sa solution sodique par l'HCl dilué, est repris par le chloroforme. L'évaporation de ce solvant laisse 62 gr. de phtalate brut, que l'on peut purifier par précipitation de sa solution benzénique par l'éther de pétrole léger. Recristallisé ainsi jusqu'à point de fusion constant : F. 155°, il est caractérisé par la détermination de sa masse moléculaire.

Indice de saponification :

	Dosage	Essai à blanc
Subst.	0 g. 3855	—
KOH alcool	5 cm ³	5 cm ³
En retour SO ₄ H ₂ 0,1247 n	25 cm ³ 1	44 cm ³
Masse moléculaire.....		327
Calculée pour C ₆ H ₄ $\begin{array}{l} \diagup \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_{17} \\ \diagdown \text{CO}_2\text{H} \end{array}$		: 330

Pouvoir rotatoire.

En solution benzénique, à la concentration : 0,0297 g. /cm³, ce phtalate présente sous 30 cm., les rotations :

$$V : -1^{\circ}30' \qquad B : -2^{\circ}54'$$

ce qui lui assigne les pouvoirs rotatoires spécifiques :

$$(\alpha_v) -16^{\circ}8 \qquad (\alpha_B) -32^{\circ}55 \qquad B/V : 1,93$$

Camphane-2-éthanol.

Le phtalate est saponifié par la soude aqueuse, et l'alcool libéré, entraîné à la vapeur d'eau, est repris par l'éther de pétrole léger. La solution séchée sur sulfate de sodium, le solvant chassé, le résidu distillé sous pression réduite, passe à Eb.₁₇ : 135-136°. C'est un liquide visqueux qui, à la longue, cristallise : F. 25°.

Indice d'H mobile (Procédé Tchougaeïff et Zerevitinoff).

		Volume	Temp.	Pression
(1)	Subst. 0 g. 2906.	39 cm ³ 6	16°	758 mm. 8
(2)	— 0 g. 1534.	20 cm ³ 8	16°	764 mm. 8

OH % : 1^{er} essai : 0,57 2^e essai : 0,57

Calculé pour $C_{10}H_{17}CH_2CH_2OH$: 0,55.

Densité et indice de réfraction (T_p : 21°)

Densité 0,952 n_D : 1,4831

Réfraction molécul. : 54,61 Σ réfractions atomiques : 54,65

Pouvoir rotatoire :

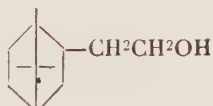
0,7019 g. dilués à 5 cm³ (benzène) présentent sous 10 cm.
les rotations : V : —5° B : —8°30'

ce qui assigne à cet alcool les pouvoirs rotatoires :

(α_v) —35°6 (α_B) —60,55 B/V : 1,70
(Benzène conc. 0,14 g./cm³).

Son mode de formation, son indice d'hydrogène mobile, sa réfraction moléculaire, l'indice de saponification de son phthalate permettent de considérer l'alcool que nous avons décrit :

F. 25°; Eb.₁₇ : 135-136°; Phthalate acide F. 155°, comme étant le bornyl-éthanol.

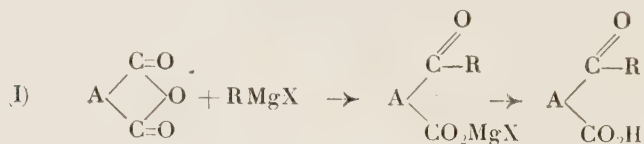


Ainsi, par des réactions très différentes : simple addition pour l'oxyde d'éthylène, réduction du produit primaire de substitution pour le formiate d'éthyle, nous avons obtenu deux alcools primaires à noyau terpénique, corps rares, qui sont peut-être, avec le myrténol, les deux seuls de cette série, et les seuls connus du groupe camphanique.

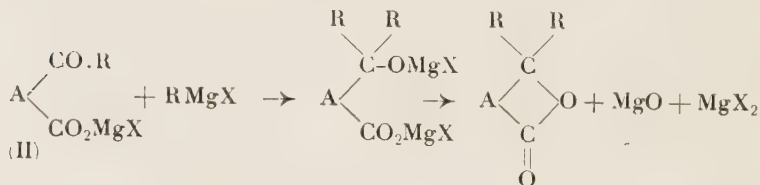
CONDENSATION DE L'ANHYDRIDE PHTALIQUE AVEC LE CHLORURE DE BORNILMAGNESIUM

L'action des anhydrides de diacides sur les magnésiens aliphatiques et aryliques, produit :

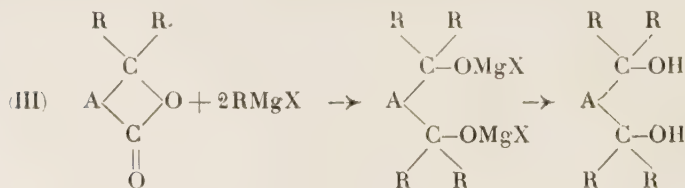
— soit des acides cétoniques, par addition d'une molécule de magnésien à une molécule d'anhydride :



— soit des lactones disubstituées, par fixation d'une seconde molécule de magnésien sur la fonction cétone qui apparaît dans la première réaction :



Plus rarement, 1 mol. d'anhydride se condense avec 4 mol. de magnésien pour fournir un glycol-ditertiaire :



Cette étude n'a pas porté, du moins à notre connaissance, sur les magnésiens terpéniques.

Nos premiers essais ont utilisé l'anhydride phtalique; et bien que les processus II et III nous aient paru de réalisation peu probable avec le chlorure de bornylmagnésium, nous avons choisi le mode opératoire le plus apte à les éviter. Nous avons effectivement obtenu presque exclusivement la réaction (1).

Nous préparons en atmosphère d'hydrogène, 0,5 mol. de magnésien en partant de 0,6 mol. (103,5 g.) d'un chlorure de bornyle « ordinaire » F.125-126.

$$(\alpha_s) - 33^{\circ}55; \quad (\alpha_v) - 38^{\circ}05; \quad (\alpha_B) - 64^{\circ}55; \quad \frac{B}{J} = 1,92$$

(Benzène C = 0,2 g. / cm³).

dissous dans 250 cm³ d'éther anhydre.

D'autre part, nous employons 0,5 mol. — 74 g. — d'anhydride phtalique fraîchement distillé E.284 corr./760, auquel nous ajoutons 750 cm³ d'éther anhydre.

Ce mélange est porté à l'ébullition qu'on maintient quelques instants, puis il est refroidi jusqu'à 0° en atmosphère d'hydrogène. Toujours en atmosphère d'hydrogène, on verse le magnésien goutte à goutte sur le mélange éther-anhydride phtalique, en agitant, et évitant que la température s'élève. Le produit réactionnel se colore en jaune orangé. Après que le magnésien eut été complètement introduit, nous avons abandonné le produit à la température du laboratoire (20° env.) pendant une centaine d'heures, en l'agitant de temps en temps (en tout 20 h. d'agitation). Il est ensuite refroidi vers —20° par un bon mélange glace-sel, et l'on procède à l'hydrolyse en employant 1 litre d'eau privée d'air par ébullition, refroidie et partiellement congelée, en atmosphère d'hydrogène. Cette eau, à 0° est introduite dans le produit qui est à —20°, par un dispositif analogue à celui qui a précédemment servi à verser le magnésien sur l'anhydride. On abandonne 12 heures.

Le produit hydrolysé se sépare en 3 phases : une couche éthérée supérieure — un solide — une couche aqueuse inférieure.

On décante d'abord la majeure partie de la couche aqueuse,

recueille et filtre sur essoreuse le solide par petites portions qu'on lave à l'eau et à l'éther.

Finalement on recueille la couche éthérée.

Le solide pèse 140 g. On le dissout à froid, dans le minimum d'acide acétique : il en faut environ 700 cm³. La solution acétique refroidie à 0° et traitée par 1750 cm³ d'eau glacée que l'on introduit peu à peu et en agitant, donne un précipité cristallin parfaitement blanc, brillant, qui séché sous vide (KOH) pèse 115 g. Il fond nettement à 154°.

Dosage acidimétrique :

Subst. : 1,5230 g. dissous dans 20 cm³ KOH « N ». En retour 14,7 cm³ SO₄H₂ « N ». Masse moléculaire : 287 (calculée d'après C₁₈H₂₂O₃ : 286).

Pouvoir rotatoire spécifique et dispersion :

$$(\alpha_D) = + 58^{\circ}92; (\alpha_V) + 69^{\circ}45; (\alpha_B) + 139^{\circ}2; \frac{B}{J} = 2,36$$

(alcool C = 0,076 g./cm³).

L'acide est ainsi obtenu déjà avec un rendement de 80%. Il s'en trouve encore 23 g. — ce qui porte ce rendement à 95% — dans la solution éthérée. On peut en extraire cette nouvelle portion par la soude (à 5%) et précipiter à froid, par HCl dilué et glacé. Le précipité ainsi obtenu est souillé de très faibles quantités d'un autre corps que nous n'avons pas encore caractérisé avec certitude et qui se trouve principalement dans la partie aqueuse sous forme de sel de magnésium. De ce sous-produit, nous avons isolé quelques cristaux dont nous croyons qu'ils représentent cet autre acide, pur, et qui fondent à 337° (à condition qu'ils soient portés brusquement à cette température; sinon ils se volatilisent complètement avant de fondre). Brun très clair, ils se dissolvent dans les alcalis en donnant une solution jaune intense que les acides, même faibles, décolorent.

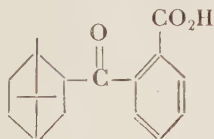
Notons que si, selon le mode auquel on soumet habituellement les condensations magnésiennes, on traitait après l'hydrolyse par un acide, puis la solution éthérée par un alcali, on extrairait ainsi la totalité des deux produits : l'acide cherché F.154° et l'autre F.337°.

Comme autre sous-produit, nous avons trouvé un peu de bornylène (droit) dans la solution étherée après qu'elle eut été débarrassée des acides par la soude, lavée, séchée, distillée avec les précautions qu'exige la volatilité de ce carbure. Le résidu sublimé sous vide donne en tête un peu de bornylène (droit) puis des traces de camphane (inactif). Il reste les 14 g. de dibornyle prévus, le rendement de la réaction de Würtz dans les conditions où nous préparons le magnésien étant sensiblement constant.

Nous pensons que la formation du bornylène et celle de l'acide F. 337 sont corrélatives.

Notons encore qu'en opérant comme nous l'avons indiqué constamment en atmosphère d'hydrogène, nous avons rigoureusement évité la formation du phtalate-acide de bornyle, lequel aurait pris naissance dans l'action de l'anhydride sur $C_{10}H_{17}OMgCl$, formé par fixation de l'oxygène de l'air. Pour nous en assurer, un échantillon important (10 g.) du solide brut fut chauffé au bain d'huile à 125° (le réfrigérant communiquant avec un récipient refroidi vers -20°) pendant 5 heures avec 150 cm^3 KOH alcoolique titrée (0,97 N). Il n'y a pas trace de saponification. L'alcool distillé, ensuite, est optiquement inactif et ne donne avec l'eau aucun louche; le résidu enfin soumis à l'entraînement à la vapeur d'eau ne donne rien, c'est-à-dire absence complète de bornéol, donc de phtalate de bornyle dans notre préparation.

L'acide F. 154°, d'après son indice alcalimétrique, le mode et le rendement même de sa formation ne peut être que l'acide ortho(camphane-2-carbonyle)-benzoïque :



Il convenait toutefois de confirmer cette figuration par l'étude des propriétés de ce corps, notamment des dérivés classiques de la fonction cétone; mais le groupe carbonyle, encadré entre deux noyaux, l'un benzénique, l'autre cam-

phanique, réagit très lentement. Le produit traité dans les conditions habituelles par le chlorhydrate de semi-carbazide, à froid, en milieu hydroalcoolique, donne au bout de plusieurs jours, par addition d'eau, un précipité cristallin fondant mal vers 176° et qui contient surtout l'acide initial inaltéré; un dosage d'azote nous donna seulement le sixième de la quantité requise pour la semi-carbazone. A défaut de dérivés de la fonction cétone, nous nous sommes adressé au groupe carboxylique : sels d'argent, éthers méthylique, éthylique, propylique. Les mesures concordent bien avec les nombres prévus.

	<i>Calculé</i>	<i>Trouvé</i>
Dosage d'Ag sur son sel	27,48	27,24
Masse moléculaire de l'éther méthylique par saponification	300	298,4
Réfraction moléculaire des éthers :		
Méthyl	79	80,3
Ethyl	83,60	83,84
Propyl	88,20	87,39

Ces dérivés proviennent de l'acide non fractionné, et sont comme lui un mélange des deux stéréoisomères endo et exobornyliques.

Ils sont optiquement actifs et de signe opposé à celui du chlorure initial, par exemple :

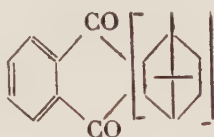
<i>Chlorure</i>		<i>Acide</i>		<i>Elh.méthyl.</i>		<i>ethyl.</i>		<i>propyl.</i>
(α_J) 33,5	+	58,92	+	64,7	+	62,95	+	60,45
(α_V) 38,05	+	69,45	+	72,13	+	76,12	+	72,74
(α_B) 64,55	+	139,2	+	146	+	175	+	173
B/J 1,92		2,36	+	2,27		2,78		2,86
				$d_{15^{\circ}5}$	1,160	1,157	1,154	
				$n_D^{(15^{\circ}5)}$	1,534	1,530	1,527	

Pour l'éther méthylique, la densité et l'indice ont été déterminés, alors que le produit était resté en surfusion à la température de 15°5. Il cristallisa par la suite F : 72-75° (éther de

pétrole). Les éthers éthylique et propylique sont restés liquides.

Ces éthers sont obtenus par double décomposition, à froid, entre le sel d'argent et les iodures d'alcoyles.

Enfin si l'on tente d'obtenir le chlorure d'acide par l'action de SOCl_2 , ou l'éther méthylique soit par CH_3OH en présence d'acide sulfurique, soit par le sulfate diméthylique, dans ces trois cas on recueille non pas le dérivé attendu, mais un produit de déshydratation de l'acide :



$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$	Calc. C %	80,59	H %	7,46	P. M.	268
	tr.	79,53		7,51		264
		79,42		7,45		
		80,38		7,77		
		80,70		7,71		
		80,92		7,65		

C'est un produit parfaitement cristallisé (benzène : solubilité à 15° : 0,019 g./ cm^3 F. net à 216° corr. et de fort pouvoir rotatoire :

$$(\alpha_D) + 194^\circ \quad (\alpha_V) + 230^\circ 7 \quad (\alpha_B) + 524^\circ 5$$

(benzène c : 0,01 g./ cm^3 à 15°)

ACIDE EXO-CAMPHANE-2-CARBONYLE-ORTHO-BENZOÏQUE ET ENDO-CYCLO-CAMPHANE-CARBONYLE-ORTHO-BENZOÏLE.

L'acide F. 154 obtenu par l'action du chlorure de bornyl-magnésium sur l'anhydride phtalique est un mélange d'isomères géométriques dont l'un a été isolé : F.182,

— par des cristallisations de l'acide initial;

— par saponification à froid de l'éther méthylique de cet acide. L'autre, moins stable, tend notamment à se cycliser en la dicétone optiquement très active, F. 216 que nous avons déjà signalée.

L'acide camphane-carbonyle-o-benzoïque, tel qu'on l'obtient (F. 154) de la condensation du chlorure de bornyl-magnésium avec l'anhydride phtalique, est exempt d'impuretés de masse moléculaire différente de la sienne, ainsi que l'attestent les différentes mesures effectuées sur lui-même et sur ses dérivés.

Son mode de formation d'autre part rend très improbable l'hypothèse selon laquelle il contiendrait des isomères de position, le magnésien du chlorhydrate de pinène ayant toujours donné comme produits d'addition des dérivés 2-camphaniques, ce que nous avons notamment vérifié dans un cas particulier¹; mais il n'exclut pas la possibilité d'isomères géométriques, et la rend même vraisemblable.

Or, précisément, si l'on soumet l'acide F. 154 à des cristallisations répétées dans l'alcool, le point de fusion et le pouvoir rotatoire des dépôts successifs s'élèvent rapidement.

Finalement on obtient un produit —A— à point de fusion fixe F. 182° corr. et dont quatre fractions de pouvoirs rota-

toires différents ont présenté la même dispersion. Ce dernier fractionnement appartient à la zone de purification optique, et montre ainsi que celle de la purification géométrique est dépassée.

(α_J)	(α_V)	(α_B)	B/J	V/J
+70°45	85,91	206,2	2,93	1,22
78,25	96	228,3	2,92	1,23
88,53	108,95	259,4	2,93	1,23
89,45	110	262	2,93	1,23
(Alcool c = 0,04 g./cm ³)				

Son indice acidimétrique correspond exactement à la masse moléculaire requise (286) trouvé : 285,8.

En recristallisant la masse principale (F. 135-155 (α_J) + 52°7) privée de ces têtes, on retrouve encore le produit A.

F.182 (α_J) + 89°20 V/J 1,23 B/J 2,94

Quant aux queues de cristallisation, après qu'elles ont déposé des fractions très voisines de A, telles que :

F : 178-180 (α_J) + 82°7 V/J 1,21 B/J 2,94

elles laissent un résidu pulvérulent, fondant m_{el} (120-135) duquel nous n'avons pu extraire aucun produit pur.

Saponification ménagée de l'éther méthylique de l'acide total

4 g. de cet éther (mol. : 300) furent traités en solution méthylalcoolique par 1 cm³ KOH aq. « N », quantité inférieure au dixième de celle qui serait nécessaire à la saponification totale, à la température du laboratoire (15 à 20°). Au bout de quatre jours, cette solution ayant perdu sa réaction alcaline, elle fut, sous vide à froid, évaporée à sec afin d'être reprise par l'eau qui dissoudrait le sel de K de l'acide libéré et l'éther de pétrole qui capterait la partie non saponifiée.

Mais le traitement par ces deux solvants laisse indissous des cristaux (1 g. 2) qui simplement séchés sous vide, fon-

dent à 208°. Recristallisés dans le benzène, ils fondent à 215° et possèdent les pouvoirs rotatoires suivants :

$$\begin{array}{ccc} (\alpha_J) + 196^\circ & (\alpha_V) + 235^\circ & (\alpha_B) + 550^\circ \\ \text{(Benzène } c = 0,015 \text{ g./cm}^3\text{)} & & \end{array}$$

La partie aqueuse, traitée par HCl dilué donne des cristaux :

$$\begin{array}{ccc} \text{F. 176} & (\alpha_J) + 78^\circ 25 & (\alpha_V) + 96^\circ & (\alpha_B) + 228^\circ 3 \\ & \text{B/J } 2,92 & \text{V/J } 1,23 & \\ & & \text{Alcool } c = 0,04 \text{ g./cm}^3 & \end{array}$$

Enfin, la partie étherée, évaporée à sec, laisse 2 g. 36 de résidu.

Poursuivant cet essai de saponification à froid, nous avons ajouté aux 2 g. 36 de résidu, 5 cm³ KOH « N » et de l'alcool méthylique et nous avons abandonné à la température du laboratoire pendant 8 jours. Traitant comme précédemment, nous avons obtenu : 0 g. 61 d'insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole, F. 213-214 et par précipitation à l'HCl de la solution aqueuse, un acide :

$$\text{F. 175} \quad (\alpha_J) + 68^\circ 53 \quad (\alpha_V) + 84^\circ 35 \quad (\alpha_B) + 202$$

L'ensemble des portions acides, recristallisées dans l'éther et l'éther de pétrole, donne des cristaux :

$$\text{F. 180-181} \quad (\alpha_J) + 86^\circ 43 \quad (\alpha_V) + 102^\circ 08 \quad (\alpha_B) + 247^\circ 04$$

Donc, sous l'action de la potasse à froid, l'éther méthylique de « l'acide total » donne :

— un acide très voisin de l'acide A obtenu en tête de cristallisation.

(Son indice acidimétrique a été trouvé égal à 1% près au nombre théorique 286).

— la dicétone de cyclisation ou cyclo-camphane-carbonylo-o-benzoyle, F. 215-216° (D) à fort pouvoir rotatoire, laquelle apparaît avec des rendements de l'ordre de 50%.

Ces résultats dont le second était tout à fait imprévu, s'expliquent si l'on admet que des deux acides isomères géomé-

triques (A connu, B non isolé), A est le plus stable, tandis que B tend à se modifier; notamment à se déshydrater en la dicé-
tone D, sous certaines conditions.

Or, si l'on compare les propriétés optiques du mélange A + B (« acide total ») à celles de A pur et à celles de D, on constate que si notre explication est juste, le mélange A + B placé dans ces conditions, doit présenter la curieuse propriété de voir son pouvoir rotatoire **croître** avec le temps.

Ce qui nous suggéra les essais suivants :

Premier essai : Acide total 0,395 g.

HOK « N » 0 cm³ 25 (5/27 de la quantité
nécessaire à la salification).

CH³OH q. s. pour 30 cm³

Température du labo : 18 à 19°5

Lectures polarimétriques sous 20 cm. La première fut effectuée 5 min. après la confection du mélange.

<i>Temps</i>	<i>J</i>
5 minutes	+ 1°48'
6 heures	+ 2°4'
24 —	+ 2°20'
30 —	+ 2°20'

Deuxième essai : Acide total 0,7150 g. dilués à 15 cm³ par
CH³OH (c. : 0,0476 g./cm³)

Lectures sous 10 cm.

<i>Temps</i>	<i>J</i>	<i>V</i>	<i>B</i>
5 minutes	+ 2°52'	3°18'	7°12'
24 heures	+ 2°54'	3°20'	7°14'
8 jours	+ 2°54'	3°24'	7°28'

Pratiquement le pouvoir rotatoire ne change pas à froid en milieu méthylalcoolique. Il est, dans ce solvant, à la concentration indiquée.

(α_J) +60°84 (α_V) +69°93 (α_B) +151°75 B/J 2,5;
V/J 1,5.

Troisième essai : Acide total : 0,5720 g. (1/500 mol.) dissous dans CH^3OH : on ajoute HOK méthylalcool. « N/5 » 10 cm^3 puis CH^3OH q. s. pour 30 cm^3 .

Lectures sous 20 cm.

<i>Temps</i>	<i>J</i>	<i>V</i>	<i>B</i>	<i>B/J</i>	<i>V/J</i>
3 min.	+ 3°24'	4°2'	8°8'	2,39	1,18
3 h. 14 min.	+ 5°28'	6°40'	14°14'	2,60	1,22
6 h. 22 min.	+ 5°48'	7°2'	15°20'	2,64	1,21
24 heures	+ 5°52'	7°10'	15°12'	2,59	1,22
72 heures	+ 5°52'	6°50'	14°36'	2,49	1,16
96 heures	+ 5°50'	6°48'	14°24'	2,47	1,16

On remarque immédiatement l'accroissement du pouvoir rotatoire, considérable entre les deux premières lectures, bien moindre ensuite. On remarque aussi l'accroissement de la dispersion.

En ce qui concerne les mesures suivantes, faites après 24, 72, 96 h. elles ne permettent pas de tirer de conclusions bien certaines.

Bien que nous eussions pris le meilleur tube polarimétrique dont nous disposions, le niveau du liquide a légèrement varié entre la troisième et la quatrième lecture. Entre les suivantes, nous avons transvasé le liquide pour éviter des variations de concentration trop considérables, ce qui ne les supprime pas.

Dans tous les cas et compte tenu seulement des trois premières lectures, l'accroissement du pouvoir rotatoire et de la dispersion concordent nettement avec la formation de la dicétone D à partir du sel de K de l'acide total (A + B).

Quatrième essai : Nous nous sommes alors placé dans des conditions strictement identiques à celles du troisième essai, mais en remplaçant l'acide total F. 154 par l'acide A pur F. : 182. Donc :

0,5720 g. d'acide A en solution CH^3OH , neutralisés, au

moment de la première lecture par 10 cm³ HOK méthylalcoo-
lique « N/5 », le tout dilué à 30 cm³ par CH³OH.

Lectures sous 20 cm.

<i>Temps</i>	<i>J</i>	<i>V</i>	<i>B</i>	<i>B/J</i>
3 min.	+ 6°56'	+ 8°14'	+ 18°18'	2,64
3 h. 14 min.	+ 6°56	+ 8°12'	+ 17°46'	2,56
6 h. 22 min.	+ 6°54'	+ 8°6'	+ 17°36'	2,55
31 h.	+ 6°52'	+ 8°6'	+ 17°40'	—

De la comparaison de ces nombres avec ceux du troisième
essai, il ressort immédiatement que :

Seul, l'un des deux isomères (B) participe à la cyclisation.

Il existe donc entre l'acide que nous avons pu isoler A et
son isomère encore inconnu B une différenciation parfaite-
ment nette, et nous pouvons dire maintenant que la stabilité
rigoureuse du pouvoir rotatoire du sel de K de l'acide A est
un autre critérium de sa pureté (plus exactement de l'absence
de son isomère B).

Conclusion.

Il résulte des essais précédents que les deux acides cam-
phane-2-carbonyle-o-benzoïque, isomères géométriques, pré-
sentent entre eux une différence qualitative : l'un d'eux
exclusivement se cyclise sous l'influence des alcalis.

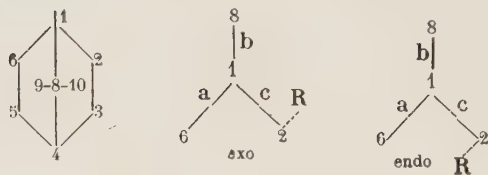
Nous connaissons le mélange (A + B) F.154; A pur F.182,
le produit F. 216 de cyclisation de B.

Nous ne connaissons pas B; nous ne savons pas sur quel
atome de carbone du cycle camphanique se ferme le 4^e cycle,
par déshydratation.

Si nous figurons les isomères 2-camphaniques sous les for-
mes endo et exo-bornyliques, par exemple en représentant
les 3 chaînons :

a : 1. 6. 5. 4, b : 1. 8. 4, c : 1.2.3.4,

vus du sommet 1 en projection sur un plan perpendiculaire à
l'axe 1. 4.



avec dans le cas présent $R = -CO-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$, nous voyons que

la cyclisation présente une égale facilité pour les types endo et exo si elle se produit en 2.2, en 2.3, ou en 2.4. Par contre, elle est nettement favorisée dans le type endo si elle se produit en 2.5 ou en 2.6.

Quelque aléatoires que soient les conséquences qu'on puisse tirer de ces considérations sur les encombrements matériels, à l'échelle moléculaire, l'interprétation provisoire la plus commode des résultats de nos essais consisterait donc à nous représenter :

l'acide isolé F : 182 comme exobornylique,
et l'autre, avec son produit, de déshydratation F. 216, comme endobornyliques.

Il convient d'ailleurs de signaler une difficulté : parmi toutes les cyclisations possibles, celle en 2.3 hexagonale semblerait la plus probable. Or, précisément, elle reste indifférente à la schématisation endo et exobornylique.

Donc, le fait objectif essentiel étant la différence fondamentale entre l'aptitude de l'un et l'inaptitude de l'autre de nos deux isomères à la cyclisation ;

Ou bien la cyclisation se produit en 2.5 ou en 2.6, et alors elle est parfaitement schématisée dans le type endobornylique.

Ou bien elle se produit en 2.3 et ces considérations stériques sont impuissantes à l'expliquer.

Conclusion

En résumé, l'étude du chlorure de bornyle nous a permis de préciser quelques points obscurs de son histoire, et de l'utiliser, par l'intermédiaire de son dérivé magnésien à la synthèse de quelques nouveaux corps, optiquement actifs, parmi lesquels notamment, deux alcools primaires, les seuls que nous connaissions dans le groupe camphanique (et à l'exception du myrténol, produit naturel, les seuls à noyau terpénique); un acide semi-terpénique semi-arylique que nous avons pu isoler à l'état de pureté géométrique, tandis que son isomère donnait un produit de cyclisation, corps tétracyclique à pouvoir rotatoire très élevé.

Plusieurs chimistes considéraient comme exobornyliques les produits de synthèse obtenus du chlorure de bornyle et cherchaient à préparer leurs isomères endo, en partant du chlorhydrate de camphène.

Ainsi que nous avons pu le mettre nettement en évidence dans le cas de ces acides bornylcétobenzoïques, nous pensons que les synthèses effectuées à partir du chlorure de bornyle conduisent généralement à un mélange des deux isomères géométriques. Il doit d'ailleurs, théoriquement aussi, en être ainsi, quelle que soit la nature bornylique, ou exobornylique, ou endobornylique du chloro-2-camphane. S'il est lui-même un mélange bornylique, cela va de soi. S'il est exclusivement le dérivé exo par exemple, lors de la substitution de l'atome de chlore par un autre groupement sur l'atome de carbone-2; à l'instant même de la substitution, pour le radical $C_{10}H_{17}$, les configurations endo et exo s'évanouissent. Il n'y a donc aucune raison pour que la saturation de

ce radical par le nouveau groupement se fasse exclusivement en endo, ou en exo : elle aboutit au mélange bornylique.

Expérimentalement, il n'est pas toujours aisé de fractionner ce mélange. Pour le bornylméthanol par exemple, nous avons constaté que son phtalate se comportait comme un mélange mais nous n'avons pu isoler des fractions telles que nous fussions sûrs qu'elles représentaient un seul isomère.

Dans le cas des acides bornylcétobenzoïques, la grande différence, entre l'un et l'autre, d'une propriété au moins — l'aptitude à la cyclisation — provient peut-être de ce que le radical $\text{CO.C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ fixé en 2, possède une masse et un volume importants. Cela suggère l'étude d'autres réactions analogues, telles que celle du chlorure de bornylmagnésium sur l'anhydride camphorique.

Mais l'écueil pour lequel nous ne voyons ni explication, ni palliatif, c'est l'impossibilité de généraliser, de prévoir les chances de succès de ces synthèses lorsqu'on passe d'un réactif à un autre de même fonction.

Ainsi, le formiate d'éthyle réagit avec de bons rendements; mais l'acétate et le benzoate d'éthyle restent inactifs. L'oxyde d'éthylène s'additionne bien et normalement au chlorure de bornylmagnésium; mais l'oxyde de cyclohexène réagit mal et probablement de façon anormale. L'anhydride phtalique se condense quantitativement, mais il n'en est plus de même, dans les mêmes circonstances, pour les anhydrides succinique et camphorique et nous cherchons pour ceux-ci, à déterminer les conditions opératoires assurant au moins un rendement acceptable.

En quelque sorte, chacune de ces synthèses est singulière et cette étude confirme à la série terpénique sa physionomie spéciale et trop souvent énigmatique. Mais chacune de celles qui réussissent aboutit, selon l'expression d'un chimiste anglais¹, à un membre de « *cette aristocratie des composés chimiques qui possèdent en plus des attributs physiques vulgaires, ce caractère distinctif de noblesse : l'activité optique* ».

1. Percy Frankland.

Bibliographie

Après le nom de l'auteur, la référence originale, puis éventuellement, celle du résumé au *Chemisches Zentralblatt*, nous donnons une indication, nécessairement très brève, sur le contenu de la publication; nous avons abrégé les expressions rencontrées le plus fréquemment. Ainsi :

RpCl signifie : chlorhydrate solide de pinène.
C.HCl — chlorhydrate de camphène.
B.Cl — chlorure de bornyle.
Is.Cl — chlorure d'isobornyle.

Cette bibliographie est arrêtée fin 1936.

- (1) KIND. — *Trommsdorff's Journ. d. Pharm.*, 1803, t. XI (2^e p.)
p. 132.

Découverte RpCl.

- (2) TROMMSDORFF. — *D^o*, p. 135.

Répétition de l'expérience de Kind.

- (3) CLUZET, CHOMET et BOULLAY. — *Ann. Chim.* (1), 1804, t. 51,
p. 270.

Grande différence entre le camphre naturel et
le « camphre artificiel de Kind ».

- (4) GEHLEN. — *N. allg. Journ. d. Chemie*, 1806, t. 6, p. 458.

RpCl provient d'une association entre HCl
et l'essence.

- (5) THÉNARD. — *Mém. de Phys. et de Chim. de la Soc. d'Arcueil*,
1809, t. 2, p. 23.

Rendement excellent de la chlorhydratation de
l'essence : 100 g. d'ess. : 110 g. de solide + 20 g.
liquide.

- (6) HOUTON LABILLARDIÈRE. — *Journ. de Pharm. et des Sciences
accessoires* (1), 1818, t. 4, p. 1.

RpCl formé de C, H, Cl. Résultats quantitatifs
inexacts.

- (7) OPPERMAN. — *Ann. Ch. Phys.* (2), 1831, t. 47, p. 225.

Analyse RpCl (résultats inexacts), RpCl →
camphène (distillation sur CaO).

- (8) DUMAS. — *Ann. Ch. Phys.* (2), 1831, t. 48, p. 430.

Analyse RpCl .

— *D°*, 1833, t. 52, p. 404.

Résultats quantitatifs exacts.

- (9) BLANCHET et SELL. — *Ann. Pharm.*, 1833, t. 6, p. 259.

Confirmation des résultats de Dumas.

- (1) SOUBEIRAN et CAPITAINÉ. — *Journ. de Pharm. et de Chimie* (2)
1840, t. 26, p. 1.

Le chlorhydrate liquide aurait même composition que le solide.

- (11) DEVILLE. — *Ann. Chim. Phys.* (2), 1840, t. 75, p. 38.

Le liquide essoré à -15° donne du solide à la distillation.

- (12) BERTHELOT. — *Ann. Chim. Phys.* (3) : 1852, t. 37, p. 224; 1854, t. 40, p. 5; 1859, t. 56, p. 93. *C. R.*, 1858, t. 47, p. 266; *C. R.*, 1862, t. 55, p. 498.

Le rendement en solide varierait avec la température de chlorhydratation. — RpCl de même signe optique que l'essence. — Bornéol $\rightarrow$ BCl par sol. aqu. HCl 8 à 10 h. à 100° , tube scellé. — RpCl stable à chaud en présence HOK aq. — $\text{RpCl} \rightarrow$ camphène ($240-250^\circ$ tube scellé par 10 parties savon sec ou 2 parties benzoate de soude).

- (13) RIBAN. — *Ann. Chim. Phys.* (5), 1875, t. 6, p. 25.

$\text{RpCl} + \text{H}_2\text{O}$, 30-40 h. à 200° déchlorhydratation totale $\rightarrow$ plusieurs carbures $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$. — $\text{RpCl} \rightarrow$ camphène par chauffage avec : CH_3CO_2 (K ou Na) 24 h. 170° . — Stéarate Na 75 h. 205° — KOH alcool. 75 h. 380° .

- (14) PAPASOGLI. — *Gazz. chim. ital.*, 1876, t. 6, p. 541 (*D. Ch. G.*, 1877, t. 10, p. 84).

Action du chlore sur RpCl . Dérivés polychlorés.

- (15) ATTERBERG. — *D. Ch. G.*, 1877, t. 10, p. 1202.

Le chlorhydrate liquide après saponification ménagée, donne à la distillation 67 % de solide.

- (16) KACHLER et SPITZER. — *Ann. de Ch.*, 1879, t. 197, p. 95; *Ann. de Ch.*, 1880, t. 200, p. 342.

Par $\text{HCl} +$ camphène on obtient un chlorhydrate qui a les mêmes propriétés que celui provenant de l'action de PCl_5 sur le bornéol. Il fond à $156-157^\circ$.

- (17) LETTÉ. — *D. Ch. Ges.*, 1880, t. 13, p. 793.
RpCl + Na à chaud $\rightarrow$ différents carbures
parmi lesquels camphane, dibornyle.
- (18) MONTGOLFIER. — *Ann. Chim. Phys.* (5), 1880, t. 19, p. 145.
RpCl + Na à chaud $\rightarrow$ camphène, dibornyle
et camphène inactif.
- (19) FLAWITSKY. — *J. Soc. russ. Ph. Chem.*, 1880, t. 12, p. 57.
RpCl $\rightarrow$ camphène (distillation sur HgO).
- (20) WALLACH. — *Ann. d. Chem.*, 1885, t. 230, p. 231.
Bornéol + PCl₅ $\rightarrow$ BCl.
- (21) BOUCHARDAT et LAFONT. — *Bull. Soc. Chim.* (2), 1887, t. 47,
p. 490.
RpCl $\rightarrow$ camphène par CH₃CO₂K en milieu
alcoolique. Il se formerait aussi un oxyde mixte
d'éthyle et d'isobornyle.
- (22) WALLACH. — *Ann. d. Ch.*, 1887, t. 239, p. 1.
RpCl E : 207-208. Pouvoir rotatoire variable
avec l'essence d'origine, le solvant, la concentra-
tion.
- (23) PESCI. — *Gaz. Chim. Ital.*, 1888, t. 18, p. 223.
Chlorhydrate de pinène.
- (24) MARCK et STOCKDALE. — *Journ. Chem. Soc.*, 1890, t. 57, p. 961.
RpCl $\rightarrow$ camphène par — distillation sur
chaux sodée — CH₃CO₂K + CH₃CO₂H, 250°,
tube scellé.
- (25) MARSH et GARDNER. — *Journ. Chem. Soc.*, 1891, t. 59, p. 730.
Influence de la température sur le rendement
en chlorhydrate solide. — RpCl chauffé à 250°,
tube scellé $\rightarrow$ chlorhydrate de camphène.
- (26) WALLACH et BERCKENHEIM. — *Ann. d. Chem.*, 1892, t. 268
p. 225.
RpCl chauffé à 200° (tube scellé) avec HI
(d = 1,95) et P rouge $\rightarrow$ carbure saturé C₁₀H₂₀
E : 162.
- (27) BRUHL. — *D. Chem. G.*, 1892, t. 25, p. 147.
RpCl $\rightarrow$ camphène, chauffage 6-8 h. à 180-
200° avec 1 mol. CH₃CO₂ (K ou Na) ou KOH.

- (28) ARMSTRONG. — *Journ. Chem. Soc.*, 1896, t. 69, p. 1401.

RpCl chauffé avec NO^3H fumant donne l'acide cétopinique $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$.

- (29) JÜNGER et KLAGES. — *D. Ch. G.*, 1896, t. 29, p. 544.

Le plus haut point de fusion trouvé pour les corps $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$ fut 165° pour un chlorhydrate de camphène. 4 h. plus tard, il fondait à 158° .

- (30) REYCHLER. — *D. Ch. G.*, 1896, t. 29, p. 696.

$\text{RpCl} \rightarrow$ camphène par chauffage 1/2 h. à $155\text{--}165^\circ$ avec phénate de (K ou Na) + excès de phénol. — Bornéol + $\text{PCl}_5 \rightarrow \text{IsCl}$ f. $158\text{--}159^\circ$.

- (31) ETARD et MEKER. — *C. R.*, 1898, t. 126, p. 526.

$\text{RpCl} + \text{Na}$ à chaud $\rightarrow$ mélange camphane et dibornyle.

- (32) GARDNER et COCKBURN. — *Journ. Chem. Soc.*, 1898, t. 73, p. 278.

RpCl chauffé au B. M. avec HNO_3 dilué, donne différents produits parmi lesquels l'acide camphorique et l'acide apocamphorique.

- (33) LONG. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1899, t. 21, p. 638.

Le rendement de la chlorhydratation de l'essence de térébenthine, en solide, est maximum à 31° . — Le produit a F. : 131° .

- (34) WAGNER et BRYCKNER. — *D. Ch. G.*, 1899, t. 32, p. 2302.

Bornéol + $\text{PCl}_5 \rightarrow$ traces de BCl. $\text{RpCl} \rightarrow$ camphène par $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$ + acide acétique à 250° , tube scellé; RpCl chauffé plusieurs semaines avec $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ + acide acétique dilué donne du camphène et de l'acétate d'isobornyle.

- (35) SEMMLER. — *D. Ch. G.*, 1900, t. 33, p. 777.

$\text{RpCl} + \text{Na}$ (alcool absolu) $\rightarrow$ camphane.

- (36) SCHERING. — *D. R. P.*, 149.791 (1901) [1904 I 1042].

$\text{RpCl} \rightarrow$ camphène.

- (37) SCHERING. — *D. R. P.*, 153.924 (1901); 154.107 (1901) [1904 II 678; 1904 II 965].

$\text{RpCl} \rightarrow$ camphène. Par AmOH aq. ou alcool, sous pression ou alcalis (en présence savons à $210\text{--}220^\circ$) ou amines (méthyl. diméthyl. diamyl.), pipérazine ou pipéridine.

- (37) MAGNIER et BRANGIER. — *F. P.*, 317.804, 1902.

Transformation de la térébenthine en un solide capable de remplacer le camphre.

- (38) SCHERING. — *F. P.*, 321.746; 321.851; 321.864 [1902].

Production de camphène exempt de chlore.

- (39) CHEM. FABR. UERDINGEN LIENAU. — *F. P.*, 328.009 (1902);
D. R. P., 175.662; 182.044 (1902).

Hydrochlorure de pinène épuré.

- (40) KONOWALOW. — *Journ. Soc. russe phys. chim.*, 1902, t. 34, p. 31.
[1902 I 1296].

$\text{RpCl} + \text{C}^6\text{H}^6$ en présence $\text{AlCl}_3 \rightarrow$ phénylbornyle $E_{745} : 286-291$; $D_0^{20} 0,9594$. —
 $n_D^{20} = 1,52691$.

- (41) PERKIN. — *J. Chem. Soc.*, 1902, t. 81, p. 306.

Chlorhydrate de pinène.

- (42) KONOWALOW et KIKINA. — *Journ. Soc. russe phys. chim.*, 1902,
t. 24, p. 935 [1903 I 512].

Chauffant RpCl à 135-140° pendant 24 h. au tube scellé avec HNO_3 d : 1,2, on obtient des traces de dérivés nitrés. $\text{RpCl} + \text{Mg} \rightarrow$ traces de RpMgCl . L'oxydation donne un alcool identifié avec le bornéol.

- (44) SCHMEERBER et MORANE. — *F. P.*, 348.618 (1904).

Purification du monochlorhydrate solide de pinène.

- (45) SOC. GÉN. POUR LA FABRIC. DE MATIÈRES PLASTIQUES. — *F. P.*,
349.816 (1904).

Appareil méthodique pour la fabrication de RpCl .

- (46) DUBOSC et PICQUET. — *F. P.*, 349.652 (1904).

$\text{RpCl} \rightarrow$ éthers isobornyliques, camphre.

- (47) BÉHAL, MAGNIER et TISSIER. — *F. P.*, 349.896 (1904).

$\text{RpCl} \rightarrow$ éthers isobornyliques, camphre.

- (48) SCHERING. — *F. P.*, 359.547.

Préparation et oxydation des organomagnésiens.

- (49) HOUBEN. — *D. Ch. G.*, 1905, t. 38, p. 3799.

$\text{RpMgCl} \rightarrow$ camphane, dibornyle. $\text{RpMgCl} + \text{CO}^2 \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{CO}_2\text{H}$.

- (50) DUBOSC. — *F. P.*, 361.333 (1905).

$\text{RpCl} \rightarrow \text{camphre synthétique.}$

- (51) BADISCHE ANILIN. — *F. P.*, 368.170 (1906).

$\text{RpCl} \rightarrow \text{camphène.}$

- (52) HESSE. — *D. Ch. G.*, 1906, t. 39, p. 1127.

Chlorhydrates de pinène et de camphène; leur magnésien. Produits d'oxydation.

- (53) HOUBEN. — *D. Ch. G.*, 1906, t. 39, p. 1701.

$\text{RpMgCl} \rightarrow \text{bornéol.}$

- (54) FRANKFORTER-FRARY. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1906, t. 28, p. 1461.

Préparation RpCl par saturation de l'essence en solution chloroformique. F. 130-131°. — Action du chlore : chlorhydrate penta, hexa, ennéa-chloré.

- (55) BORSCHÉ et LANGE. — *D. Ch. G.*, 1906, t. 39, p. 2348.

$\text{BMgCl} + \text{S} \rightarrow \text{thiobornéol.}$ $\text{BMgCl} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{acide bornylsulfinique.}$

- (56) HOUBEN et DOESCHER. — *D. Ch. G.*, 1906, t. 39, p. 3506.

1° $\text{BMgCl} + \text{S} \rightarrow \text{thiobornéol.}$ $\text{BMgCl} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{acide bornylsulfinique.}$

2° $\text{BMgCl} + \text{CS}_2 \rightarrow \text{acide camphane-2-dithiocarbonique.}$

- (57) DUBOSC. — *F. P.*, 370.293; 382.790 (1906); 393.478 (1907).

Synthèse du camphre à partir du chlorhydrate de pinène; éthers isobornyliques (formiate, acétate, stéarate de sodium).

- (58) NASCHOLD. — *D. R. P.*, 175.662; 182.044 [1906 II 1695; 1907 I 1293].

Purification RpCl . L'auteur traite par un alcali, puis par H_2SO_4 et entraîne à la vapeur d'eau.

- (59) HOUBEN et DOESCHER. — *D. Ch. G.*, 1907, t. 40, p. 4578.

()

$\text{BMgCl} + \text{C}^6\text{H}_5\text{-N}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C.H}^3}{\text{C}}}\text{-H} \rightarrow \text{aldéhyde bornyl-}$

formique qui s'oxyde en ac. camphane-2-carbonique.

- (60) KONDAKOW et SCHINDELMEISER. — *J. F. Prakt. Ch.* (2), 1907, t. 75, p. 533.
L'acétate de bornyle gauche chauffé 3 h. à 120° avec l'acide monochloracétique donne le chlorure de bornyle inactif.
- (61) REYCHLER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1907, t. 40, p. 1200.
 $\text{BMgCl} + \text{Cl}.\text{CH}^2\text{O}(\text{CH}^3) \longrightarrow \text{B}.\text{CH}^2\text{OCH}^3.$
- (62) CHEM. FABR. VON HEYDEN. — *D. R. P.*, 178.934 (1904); 184.635 (1905) [1907 I 198; 1907 II 434].
 $\text{RpCl} \longrightarrow$ éthers isobornyliques par chauffage avec acides organiques et des sels de Zn, Cu, Fe, Sb, Hg, Ti, Va, As, Al, Mg (oxydes, halogénures, sulfates).
- (63) BASLER CHEM. FABRIK. — *D. R. P.*, 185.042 (1906) [1907 II 498].
 $\text{RpCl} \longrightarrow$ camphène par chauffage à 200° avec des sels aisément fusibles, de Cu, Mn, Pb, Hg.
- (64) LEEMANS. — *F. P.*, 386.347 (1908).
 $\text{RpCl} \longrightarrow$ acétate de bornyle.
- (65) BADISCHE ANILIN. — *D. R. P.*, 189.867 (1905) [1908 I 424].
 $\text{RpCl} \longrightarrow$ camphène. Chauffage avec solution de phénates alcalins en présence d'un excès de phénol sous pression.
- (66) WEITZ. — *F. P.*, 392.247 (1908).
 $\text{RpCl} \longrightarrow$ éthers isobornyliques.
- (67) SCHERING. — *D. R. P.*, 197.805 (1907) [1908 I 1864].
 $\text{RpCl} \longrightarrow$ camphène. Chauffage avec lessive de soude ou sels alcalins des acides phényl ou naphtylsulfoniques, sous pression.
- (68) SCHERING. — *D. R. P.*, 197.316 (1907) [1908 I 1811].
Ou plusieurs heures avec solution des sels de sulfamides aromatiques à 210° en tubes scellés.
- (69) WEIZMANN. — *D. R. P.*, 197.163 (1906) [1908 I 1811].
 $\text{RpCl} \longrightarrow$ camphène. Chauffage plusieurs heures avec chinoline ou bases pyridiniques.
- (70) WALLACH. — *Ann. d. Chem.*, 1908, t. 363, p. 15 [1908 II 1593].
Le chlorure de bornyle gauche prend naissance à côté du dichlorhydrate de dipentène par l'action de HCl sur une solution étherée ou acétique de β pinène.

- (71) MARCUSSEN. — *Chem. Zeit.*, 1909, p. 966, 985 et 1085.

Etude sur la transformation de l'essence à partir de la fraction liquide provenant de la chlorhydratation du pinène.

- (72) JOTSITCH et ROJDESTWENSKY. — *Journ. Soc. Ph. et Ch. russe*, 1909, t. 41, p. 542.

Le magnésien du chlorhydrate de pinène donne avec la benzophénone, du benzhydrol, du diphénylbornyl — carbinol (?) et du bornylène. F. 103 $\alpha_D + 15^\circ 8$; ce dernier apparaît avec des rendements de 50 %.

- (73) CHEM. FABR. SANDOZ. — *D. R. P.*, 204.921 (1907) [1909 I 326].

RpCl $\rightarrow$ camphène : par 4 molécules NaOH 12 h. 150°, 40 % HCl $\rightarrow$; par d° + toluène parasulfonate de soude : déchlorhydratation 100 %.

- (74) AKT. GES. FÜR ANILIN FABRIK. — *D. R. P.*, 205.850 (1907) [1909 I 702].

RpCl $\rightarrow$ camphène. Chauffage avec aniline ou ses homologues et décomposition du produit formé, par des acides ou des sels.

— *D. R. P.*, 206.386 (1907) [1909 I 805].

Par chauffage 2 à 3 h. à 180-200° avec α ou β naphtylamine.

- (75) KOCH. — *D. R. P.*, 206.619 (1907) [1909 I 805].

RpCl $\rightarrow$ camphène. Par chauffage avec un excès de CaO (baryte, strontiane ou magnésie) et du phénol ou du naphtol au réfrigérant ascendant.

- (76) WENDT. — *D. R. P.*, 207.888 (1908) [1909 I 1208].

RpCl + PO⁴H³ à chaud $\rightarrow$ camphane;
 d° + d° + CH₃CO₂H à chaud $\rightarrow$ acétate d'isobornyle + camphène.

— *D. R. P.*, 208.636 (1907) [1909 I 1442].

RpCl + acide gras + AgF à chaud $\rightarrow$ éthers isobornyliques.

- (77) WEIZMANN. — *D. R. P.*, 205.849 (1907) [1909 I 702].

RpCl $\rightarrow$ camphène. Chauffage durant plusieurs semaines avec acétate alcalin + ac. acétique + sel de Zn $\rightarrow$ camphène + acétate d'isobornyle.

- *D. R. P.*, 207.155 (1907) [1909 I 961].
RpCl $\rightarrow$ éther isobornylique par acide gras
+ ZnCl₂ à chaud.
- (78) J. BASLER. — *D. R. P.*, 212.901 (1904) [1909 II 1095].
RpCl $\rightarrow$ camphène par acétate de plomb en
milieu acide acétique.
- (79) LUTKEHERMÖLLE. — *D. R. P.*, 214.042 (1907) [1909 II 1095].
RpCl $\rightarrow$ éther isobornylique par acide gras en
présence de Zn.
- (80) ROESLER. — *D. R. P.*, 205.295 (1908) [1909 I 415].
RpCl $\rightarrow$ camphène. Chauffage avec sol.
aqueuse méta ou pyroborates, silicates, phosphates,
arséniates au tube scellé.
- (81) KONDAKOW. — *Journ. Soc. Phys. et Chim. russe*, t. 42, p. 338,
1910 [1910 I 2089].
RpCl + KOH alcool $\rightarrow$ bornylène + cam-
phène. — La proportion de bornylène serait d'au-
tant plus élevée que le pouvoir rotatoire du chlo-
rhydrate serait plus grand.
- (82) HOUBEN et DOESCHER. — *D. Ch. G.*, 1910, t. 43, p. 1910.
Amélioration de la technique de la préparation
de l'aldéhyde bornylformique. (L'auteur considère
cette aldéhyde comme exobornylique et espère
obtenir du chlorhydrate de camphène, le dérivé
endo).
- (83) VAVON. — *C. R.*, 1910, t. 150, p. 1428.
Les différentes fractions d'essence entre 155° et
165° contenant des proportions variables en β et α
pinènes conduisent au même rendement en RpCl
solide.
- (84) DARMOIS. — Thèse, Paris, 1910.
Analyse polarimétrique du bornéol de synthèse,
obtenu par oxydation du bromure de bornylma-
gnésium.
- (85) ULLMANN et SCHMIDT. — *D. Ch. G.*, 1910, t. 43, p. 3202
[1911 I 22].
Action du chlorure de bornyle sur les amines
aromatiques. Obtention de la bornylaniline E/2 :
140°.

- (86) DARMOIS. — *Ann. de Chim. Phys.* (8), 1911, t. 22, p. 559.

Le pouvoir rotatoire de RpCl est indépendant de sa concentration, en solution étherée.

- (87) WEITZ. — *F. P.*, 429.445 (1911).

$\text{RpCl} \rightarrow$ camphène.

- (88) FISCHER. — *Ann. d. Chem.*, 1911, t. 381, p. 137.

L'action de HCl ou de PCl_5 sur le bornéol donne un mélange de chlorure de bornyle et de chlorure d'isobornyle.

- (89) ASCHAN. — *Ann. d. Chem.*, 1911, t. 383, p. 26 [1911 II 1230].

$\text{RpCl} \rightarrow$ camphène + hydrate de camphène + traces des bornéols par chauffage avec : 1° lait de chaux à 130-150°; — 2° d^o + sucre + amidon; — 3° lessive de soude + glycérine. — Bornéol + $\text{PCl}_5 \rightarrow \text{Bcl}$ gauche F. 157-158°. — Isobornéol + $d^o \rightarrow \text{IsCl}$ inactif F. 153-155°.

- (90) MEYER. — *D. R. P.*, 272.562 (1911); 272.572 (1911) [1914 I 1536].

$\text{RpCl} \rightarrow$ camphène : rendements 85 %. Différents catalyseurs parmi lesquels noir animal, et noir de sang.

- (91) ASCHAN. — *D. Ch. G.*, 1912, t. 45, p. 2396.

$\text{RpCl} + \text{MgI}$, anhydre $\rightarrow \text{RpI}$.

- (92) SKITA. — *F. P.*, 411.012.

$\text{RpCl} \rightarrow$ camphène.

- (93) TERPINWERK. — *F. P.*, 413.282.

$\text{RpCl} \rightarrow$ camphène.

- (94) GRIGNARD et BELLET. — *C. R.*, 1912.155, p. 44.

$\text{RpMgCl} + \text{C}_2\text{N}_2 \rightarrow \text{Rp-C} \begin{matrix} \text{N} \\ \text{N} \end{matrix}$ F. 157-158 (α_D) + I^o , qui hydrolysé donne RpCO_2H , F. 88-89 que les auteurs considèrent comme stéréoisomère de celui que donne directement la réaction :

$\text{RpMgCl} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{RpCO}_2\text{H}$ (F. 76-78)

- (95) RUDER. — *F. P.*, 453.992 (1913).

($\text{RpClg} \rightarrow$ nitrile d $\rightarrow$ acide g). $\text{RpCl} \rightarrow$ camphène + acétate d'isobornyle.

- (96) KURNAKOW. — *Journ. Soc. russe, Phys. et Chim.*, 1913, t. 45, p. 1004 [1913 II 1727].

Etude de la tension de vapeurs de différents corps parmi lesquels RpCl .

- (97) RHEINISCHE GUMMI FABRIK. — *D. R. P.*, 264.246 (1912) [1913 II 1179].

$\text{RpCl} \rightarrow$ camphène par : différents sels; amine, bases ($\text{CaO} \dots$); $\text{AmOH} +$ crésol; $\text{CaCO}_3 +$ crésol: kieselguhr, etc...

- (98) BARBIER et GRIGNARD. — *Bull. Soc. Chim.*, 1914, t. 15, p. 26.

Les auteurs distinguent 2 RpCl ; l'un provient de la chlorhydratation de l'essence pure; l'autre de la distillation du liquide obtenu en chlorhydratant l'essence en milieu alcoolique; l'un fond à 126, l'autre à 127. Ils font leurs magnésiens, les carbonatent et trouvent que les acides camphane-carboniques obtenus sont différents.

- (99) ASCHAN. — *Ofversigt Finska vetenskaps Akad. Forh.*, 1914, 57. Partie A, n° 1, p. 11 [1921 III 629].

Le « chlorhydrate tertiaire » de pinène. Si l'on chlorhydrate l'essence à basse température, on n'obtient pas le solide connu, mais un liquide instable. Il se transpose déjà à -10° en RpCl solide avec fort dégagement de chaleur. — α et β pinènes donnent le même chlorhydrate tertiaire. Ce dernier est vraiment le chlorhydrate du pinène, car traité par l'aniline, il régénère le pinène, de même signe optique.

- (100) ASCHAN. — *Ofversigt Finska vetenskaps Akad. Forth.*, 1915, 58, p. 9 [1918 II 952].

Sur la chloruration du pinène. Elle donne : $\text{BCl} + \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_2$ (?) F. 173-174°. — L'action du chlore sur une solution $\text{CHCl}_3 + \text{CCl}_4$ de BCl donne des produits fondants entre 135 et 152°. L'analyse indique une composition intermédiaire entre $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}_3$ et $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}_4$. — On ne peut isoler de cette seconde opération le dichlorure.

- (101) UCHIDA*. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1916, t. 38, p. 700.

Point de fusion du chlorhydrate de pinène
F. 132,5-133,5 corr.

- (102) TSAKALOTOS et PAPACONSTANTINOÛ. — *Journ. Pharm. et Ch. Athènes*, 1916 (7), t. 14, p. 97 [1916 II 1015].

Constantes physiques de RpCl , RpBr et camphène issu de d pinène de l'essence grecque.

	F	E	(α^D)
RpCl.....	127°1	207/750	+ 33°19
RpBr	80°		+ 31°31
Camphène	42°7	156,6/745	+ 84°

- (103) DONTAS et TSAKALOTOS. — *Journ. Pharm. et Chim. d'Athènes*, 1917 (7), t. 15, p. 19 [1917 I 520].

Action du chlorhydrate de pinène sur l'activité cardiaque de la grenouille.

- (104) LYNN. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1919, t. 41, p. 361 [1919 II 329].

Nitroschlorure de pinène actif et pinène synthétique. — d pinène $\rightarrow$ RpCl, F. 118.

- (105) ROQUES et A. MAYER. — *F. P.*, 523.902 (1902).

Préparation du camphène.

- (106) MEERWEIN et VAN EMSTER. — *D. Ch. G.*, 1920, t. 53, p. 1616 [1920 III 884].

HCl se fixe sur le tricyclène en donnant le « chlorhydrate primaire de camphène », F. 126, lequel s'isomérisé facilement : à froid en donnant un chlorhydrate de camphène, F. 158°; à chaud un mélange contenant 63 % de ce dernier et 37 % de chlorhydrate de pinène. — Le camphène issu de l'isobornéol actif, et l'isobornéol issu de camphène actif, sont toujours inactifs, ce que les auteurs expliquent par la formation intermédiaire de tricyclène.

- (107) NORRIS et MILLIKEN. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1920, t. 42, p. 2093 [1921 I 145].

Réactions entre alcools et solution aq. HCl et HBr. — 7 g. 5 bornéol chauffés 4 h. avec 40 cm³ HCl donnent un mélange de bornéol et de chlorure de bornyle.

- (108) MEERWEIN et VAN EMSTER. — *D. Ch. G.*, 1922, t. 55, p. 2500 [1922 III 1167].

« Sur l'équilibre d'isomérisé entre le chlorure de bornyle, le chlorure d'isobornyle et le chlorhydrate de camphène. »

- (109) MEERWEIN et JACOB JOUSSEN. — *D. Ch. G.*, 1922, t. 55, p. 2529.

« Sur la préparation du bornylène. » Déchlorhydratation du chlorure de bornyle par les alcools alcalins. »

- (110) PARISELLE. — *Ann. Ch. Ph.*, 1923 (9), t. 19, p. 119.

Les chlorhydrates provenant du β pinène, de l' α pinène actif, de l' α pinène racémique, sont différents selon l'auteur. « Le chlorhydrate obtenu à partir du pinène inactif doit être considéré comme la variété inactive indédoublable du chlorure d'isobornyle. » — Entre ces différents chlorhydrates, il existerait une telle différence, qu'en mélangeant certains d'entre eux, on obtiendrait des abaissements de point de fusion, atteignant jusqu'à 15°.

- (111) GAWALOWSKY. — *Pharm. Monatsheft*, 4, p. 68 [1923 III 846].

$C_{10}H_{16}$ et ses isomères et les produits issus du camphre de Kind.

- (112) GAWALOWSKY. — *Pharm. Monatsheft*, 4, p. 130 [1923 III 1220].

L'auteur admet que le chlorhydrate de pinène est $(C_{10}H_{17}Cl)_3$, 2 atomes de Cl sont peu solidement attachés. L'autre, au contraire, se trouve dans le noyau comme dans un « château-fort ».

- (113) MEERWEIN. — *Ann. d. Chem.*, 1923, t. 435, p. 207 [1924 I 767].

Recherches sur la transposition intramoléculaire dans la série du camphre. L'auteur cherche notamment à expliquer la formation de camphène inactif, à partir de produits actifs.

- (114) LUDW. SCHMIDT. — *D. R. P.*, 397.314 [1924 II 1134].

Préparation du chlorure de bornyle. L'auteur traite le pinène par un mélange $SOCl_2$ et d'un acide organique. Les meilleurs rendements (80 %) sont obtenus avec CH_3CO_2H . Il se produit en même temps de l'anhydride acétique.

- (115) GARINO et D'AMBROSIO. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1924, t. 54, p. 345 [1925 II 1155].

Dichloropinane et dérivés. Le dichloropinane (α_D-20) distillé sous vide, se décompose en : chlorure de bornyle solide, monochloropinène $C_{10}H_{15}Cl$ liquide et trichloropinène (?).

- (116) AUSTERWEIL. — *Comptes rendus du Ve Congrès de Chimie industrielle*, 1925.

Le β pinène donnerait un rendement en chlorhydrate solide un peu meilleur que l' α .

- (117) KONDAKOFF et SAPRIKIN. — *Bull. Soc. Chim.* (4), 1925, t. 37, p. 726.

Le pinène peut enlever HCl à des chlorhydrates de divers terpènes : le chlorhydrate de camphène traité par le pinène donne ainsi du chlorhydrate de pinène. (La même réaction a lieu avec les bromhydrates et iodhydrates). D'autres dérivés halogénés cèdent aussi leur hydracide au pinène.

- (118) BRUS. — *C. R.*, 1926, t. 180, p. 1507.

Action du chlore sur l' α pinène. L'auteur obtient un dérivé dichloré qui, distillé, donne : 1° du chlorure de bornyle; 2° du chlorure de tricyclène, F. 170°. Il admet que ce dernier provient d'une transposition analogue à celle qui se produit dans la chlorhydratation.

- (119) VAVON et PEIGNIER. — *C. R.*, 1926, t. 181, p. 183.

Sur la préparation des bornéols actifs. — RpMgCl oxydé à basse température conduit à un mélange de bornéol et d'isobornéol (50 % de chacun).

- (120) IND. RESINERA RUTH. — *Schw. P.*, 105.232 [1925 I 1013].

$\text{RpCl} \rightarrow$ camphène + éthers isoborn. par chauffage avec des acides gras en présence de sels de Zn.

- (121) FREUND et JORDAN. — *D. R. P.*, 417.667 [1925 II 2102].

Préparation de la viscose et des matières résineuses. (L'auteur emploie un grand nombre de substances parmi lesquelles le chlorhydrate de pinène.)

- (122) MEYER. — *D. R. P.*, 418.057 (1924) [1926 I 234].

$\text{RpCl} \rightarrow$ camphène. Rend. 96 % par l'action du sel alcalin d'un acide gras en présence de phénol ou de naphтол.

- (123) STAUDINGER et WINDMER. — *Helv. Chim. Acta*, 1926, t. 9, p. 529 [1926 II 1028].

Le chlorhydrate de pinène donne par réduction un mélange de mono et de diterpènes.

- (124) ACHMATOWICZ. — *Roczniki Chemji*, 1926, t. 6, p. 59.

Action HCl sur nopinène : chlorures d' α -terpinyle, de terpine et de bornyle.

- (125) MURAYAMA et ARIHARA. — *Journ. Pharm. Soc. Jap.*, Tokio 1926, n° 528, p. 101 [1926 I 3601].

Sur un chlorocamphre, F. 159-160° obtenu en milieu acétosulfurique par $\text{RpCl} + \text{CrO}_3$.

- (126) MEERWEIN. — *J. f. Prakt. Chem.* (2), 1926, t. 113, p. 9 [1926 II 1142].

$\text{RpCl} + \text{Amylate de K } 10 \text{ } \%$ à 230° $\rightarrow$ bornylène.

- (127) I. G. FARBENIND. AKT. GES. — *D. R. P.*, 431.309 [1926 II 1194].

$\text{RpCl} \rightarrow$ camphène + éthers isobornyliques (action d'acides gras en présence des sels de zinc de ces acides).

- (128) FRITZ HÖHN. — *D. R. P.*, 426.865 [1927 I 181].

Préparation $\text{RpCl} \rightarrow$ camphène $\rightarrow$ éthers isobornyliques, camphre avec récupération HCl . — L'essence est versée dans une solution aqueuse, saturée HCl à basse température; on maintient la saturation.

- (129) DUPONT et BRUS. — *F. P.*, 595.036 [1927 I 1067].

$\text{RpCl} \rightarrow$ camphène par l'action du résinate de soude. Le produit obtenu n'est pas exempt de chlore. Le procédé s'applique au RpCl brut ou purifié.

- (130) I. G. FARBENIND. AKT. GES. — *D. R. P.*, 439.695 [1927 I 1527].

$\text{RpCl} \rightarrow$ camphène. Le RpCl (brut ou purifié) est traité 2 à 3 h. à 190-200° par un sel de $\text{Zn} + \text{ZnO}$, $\text{Zn} (\text{OH})_2$, en présence acétate de sodium. On obtient ainsi un produit exempt de Cl , qui est, soit du camphène, soit une huile qui en contient 98 %. On traite finalement par la soude.

- (131) HERMANN GAMMAY. — *E. P.*, 263.311; *F. P.*, 622.572 [1927 II 978].

$\text{RpCl} \rightarrow$ camphène (exempt de chlore) par l'action d'alcalis ou alcalino-terreux (libres ou carbonatés) ou acétates, stéarates, oléates, abiéates en présence d'une quantité insuffisante (20 % de la théorie) de phénol, d' α ou de β naphtol à chaud sous 6 à 8 atmosphères.

- (132) BUNKICHI MASUMATO. — *Mém. coll. Sc. Kyoto, Imp. Univ.*, Série A, t. 10, p. 175 [1927 II 1263].

$\text{RpCl} \rightarrow$ camphène (liq. et solide), déchlorhydratation catalytique par l'oxyde de cuivre à 200°. La préparation du catalyseur influe sur les proportions de liquide et de solide.

- (133) M. ALLINGER. — *F. P.*, 583.341 [1927 II 2116].

$\text{RpCl} \rightarrow$ camphène ou éthers isob. par CuO ou Cu_2O , 3 h., 160°. (En présence d'un acide même dilué, on obtient l'éther isobornylique.)

- (134) BREDT et PINTEN. — *J. f. Prakt. Chem.* (2), 1927, t. 115, p. 45 [1927 I 1296].

Oxydation de RpCl par CrO_3 .

On obtient le 2.chloro.5 oxocamphane, d'où l'on peut passer au 5 oxocamphane, F. 178-179°, mais avec de mauvais rendements.

- (135) H. GAMMAY. — *E. P.*, 258.175; *F. P.*, 622.570 [1927 II 977].

$\text{RpCl} \rightarrow$ isobornéol. Traitement RpCl brut par HCCl_2 à 98 %, puis saponification. On n'isole aucun produit intermédiaire, mais seulement l'isobornéol final.

- (136) IKEDA. — *Scient. Papers of the Inst. of Phys. and Chem. Res. Tokio*, n° 110, 1927.

$\text{RpCl} \rightarrow$ camphène. Par passage des vapeurs RpCl sur des oxydes métalliques chauffés à différentes températures. Le meilleur rendement (91 à 92 %) est obtenu par l'emploi d'oxyde de plomb à 250° ou d'oxyde de baryum à 300°. — (RpCl sur ZnCl_2 ou FeCl_3 perd HCl en donnant un mélange de divers carbures).

- (137) IKEDA. — *Scient. Papers of the Inst. of Phys. and Chem. Res. Tokio*, n° 103, 1927.

« Sur une nouvelle synthèse du camphre ». $\text{RpCl} \rightarrow \text{RpMgCl} \rightarrow \text{RpCO}^2\text{H}$. Cet acide oxydé par O^3 en milieu alcalin conduit au camphre. La réaction est catalysée par FeSO_4 ou borate de magnésium ou hydroxydes métalliques.

- (138) MEERWEIN. — *Ann. Chem.*, 1927, t. 453, p. 16.

Migrations atomiques intramoléculaires dans la série du camphre. — L'équilibre entre les chlorures de bornyle et d'isobornyle et le chlorhydrate de camphène dépend du solvant. Certains catalyseurs activent l'obtention de l'équilibre (SnCl_4 , etc.).

- 139) SOC. D'ETUDES POUR LE CAMPHRE DE SYNTHÈSE. — *F. P.*, 621.398 [1928 I 1713].

Préparation RpCl. A la surface de l'essence, on fait arriver HCl sec. RpCl cristallisé tombe à la partie inférieure.

- (140) SOC. D'ETUDES POUR LE CAMPHRE DE SYNTHÈSE. — *F. P.*, 621.399 [1928 I 1713].

RpCl $\rightarrow$ camphène $\rightarrow$ camphre. On obtient le camphène en déchlorhydratant par un alcali, lait de chaux ou $\text{CO}_2\text{Na}_2 + \text{CaO}$. Le camphène est oxydé à l'air en camphre brut qui est chauffé pendant plusieurs heures avec soude ou de l'eau jusqu'à élimination du chlore. On obtient ainsi du camphre, F. 170-175°. (Rendement 80 % du camphène.)

- (141) G. ROZIER. — *F. P.*, 640.846 [1928 II 1820].

RpCl $\rightarrow$ éthers isoborn. $\rightarrow$ camphre. RpCl est préparé dans un solvant indifférent tel que CCl_4 . Déchlorhydraté par un oxyde (ZnO par exemple) en présence d'acide gras (HCO_2H , par exemple) avec ou sans catalyseur, tel que ZnCl_2 , H_2SO_4 , CaCl_2 , etc... On obtient ainsi un mélange de camphène et d'éther isobornylique; transformation habituelle en camphre.

- (142) BRUS. — *C. R.*, 1928, t. 186, p. 240.

Introduction Cl^2 et Br^2 sur le nopinène. — On obtient dans le cas de Cl^2 du chlorure de bornyle et des liquides. — La réaction des halogènes est plus complexe sur le β que sur l' α pinène.

- (143) ASCHAN. — *D. Ch. G.*, 1928, t. 61, p. 38.

Addition de chlore et de brome au pinène. Action Cl_2 sur RpCl fondu ou dissous.

- (144) SCHULENBURG. — *Am. P.*, 1663.569 [1928 I 2663].

RpCl $\rightarrow$ camphène. Chauffage à l'ébullition au réfrigérant ascendant de RpCl avec un excès Na_2O . On poursuit quelques heures après que le pE soit tombé de 210 à 160°. On distille et obtient ainsi camphène exempt de Cl. Rendement 90 %.

- (145) TAMMANN et DREYER. — *Zeil. Anorg. Chem.*, 1929, t. 182, p. 289 [1929 II 2146].

La recristallisation des corps fusibles; l'auteur choisit parmi ses exemples, le chlorhydrate de pinène.

- (146) DE MOLTKE, HUITFELD et H. GAMMAY. — *F. P.*, 675.125 [1930 I 2480].

RpCl $\rightarrow$ camphène. Déchlorhydratation par phénate alcalin ou alcalinoterreux avec un excès (2/1) de base. 6 h. à 165° à l'autoclave.

- (147) BIANCHI et Cie. — *Am. P.*, 1766.369 [1930 II 1774].

RpCl $\rightarrow$ camphène. Chauffage avec lessive soude et solution NaCl, 8 à 12 h. à l'autoclave, à 225-300°.

- (148) WANINE et TCHERNOYAROFF. — *J. Soc. Chim. russe*, 1929, t. 61, p. 2279 [1930 I 3780].

RpCl $\rightarrow$ camphène, par NiCO_3 à 125-135° $\rightarrow$ camphène, F. 50°: à 165-175° $\rightarrow$ liquide $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ qui, acétylé puis l'acétate saponifié, donne du bornéol (ou iso). L'auteur appelle ce carbure liq. : camphène liquide.

- (149) BRUS. — *Bull. de l'Institut du Pin*, 1930, n° 4, p. 89.

Action HCl sur les pinènes. Le chlorhydrate solide. Discussion sur sa constitution stéréochimique. Cristallisation dans l'alcool. L'auteur conclut à la non-existence d'un RpCl racémique (combinaison).

- (150) STANISLAW KRAUZE. — *Roczniki Chemji*, t. 10, p. 385 [1930 II 175].

Recherches sur la térébenthine polonaise. Certaines fractions chlorhydratées donnent du chlorure de bornyle.

- (151) OSCAR RAMUZ. — *F. P.*, 621.384 [1931 I 2537].

Préparation RpCl. Action HCl sur essence liquide ou en suspension. La température et la durée de la chlorhydratation sont sans action sur la qualité RpCl.

- (152) GALLAS et JOSÉ MONTANÈS. — *Ann. Soc. Esp. Física Quim.*, t. 28, p. 1163 [1931 II 431].

Dérivés du pinène. Pour la préparation du RpCl, les rendements sont meilleurs si on opère vers 40° et à la lumière solaire. — $\text{RpCl} + \text{I}_2 \rightarrow \text{RpI}$. — $\text{RpMgCl} + \text{O}_2 \rightarrow$ bornéol. Rendement : 30 %.

- (153) ULRICH HEUBAUM et W. A. NOYES. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1930, t. 52, p. 5070 [1931 I 775].

Diazoïques actifs. Diazocamphane. A partir du camphre, l'auteur obtient un corps $C_{10}H_{16}N_2$ instable qui se décompose en tricyclène et azote. Si l'on réalise cette décomposition dans l'éther chlorhydrique, on obtient un mélange de tricyclène et de chlorure de bornyle actif. ($\alpha_D = 33^\circ$).

- (154) LE FÈVRE et WEBB. — *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 1211 [1931 II 991].

Constante cryoscopique du chlorure de bornyle de l'ordre de 500. Mais les résultats sont variables. Le chlorure de bornyle qui sert à les déterminer, fond de 119 à 120°.

- (155) SCHERING et KAHLBAUM. — *F. P.*, 703.355 [1931 II 1195].

$RpCl \rightarrow$ camphène. $RpCl$ en vapeurs est entraîné par la vapeur d'eau sur catalyseurs tels que $CuSO_4$ ou gel de silice à 420-450°, ou bien on introduit $RpCl$ fondu dans huile de paraffine chauffée à 200° et contenant $FeCl_3$ anhydre.

- (156) RHEINISCHE KAMPFER FABRIK. — *F. P.*, 711.011 [1931 II 3546].

$RpCl \rightarrow$ camphène par chauffage en présence vapeur d'eau à 250° sur des « substances de contact », telles que la pierre ponce.

- (157) STANISLAW KRAUZE. — *Roczniki Farnacji*, 1931, t. 9, p. 1 [1932 I 1303].

Recherches sur la térébenthine polonaise. — Les fractions bouillant à 160-167° donnent un chlorure de bornyle, F. 132°.

- (158) SCHERING et KAHLBAUM. — *F. P.*, 716.575 [1932 II 617].

$RpCl \rightarrow$ camphène. Par l'action à 200° de la vapeur d'eau, des alcalis ou des alcalino terreux.

- (159) LIPP et STULZINGER. — *D. Ch. G.*, 1932, t. 65, p. 241 [1932 I 2027].

$RpCl \rightarrow$ bornylaniline $\rightarrow$ camphène inactif. Comparaison de cette déchlorhydratation par l'intermédiaire de la bornylaniline avec celle que donnent les phénates et qui conduit à du camphène actif.

- (160) PIRSCH. — *D. Ch. G.*, 1932, t. 65, p. 862, 1227 et 1839.

Emploi de $RpCl$ comme solvant de cryoscopie.

- (161) ZOFIN et RADUSCHKEWITZ. — *Chem. Pharmaz. Ind.*, 1932, p. 50 [1933 II 2746].

Préparation du camphre à partir de la térébenthine russe par divers procédés que l'auteur compare. Ils choisissent : $\text{RpCl} \rightarrow \text{camphène} \rightarrow \text{oxydation au bichromate de soude} \rightarrow \text{camphre}$. (Il faut remarquer que les auteurs oxydent directement le camphène en camphre.)

- (162) CLYDE O. HENKE et GASTAO HETZEL. — *Am. P.*, 1901.746 [1933 I 3366].

$\text{RpCl} \rightarrow \text{camphène}$. On chauffe sous pression à 200° pendant 15 heures; 600 p. RpCl , 500 p. eau, 120 dolomite calcinée, 7 abiétosulfonate de sodium et entraîne à la vapeur d'eau.

- (163) SALKIND et GERTSCHIKOW. — *Russ. Pat.*, 28907 [1933 II 3049].

$\text{RpCl} \rightarrow \text{camphène}$. Emploi d'un excès d'alcalis en présence de catalyseurs variés.

- (164) ZOFIN et RADUSCHKEWITZ. — *Chem. Pharm. Ind.* (russe), 1932, p. 123 [1933 II 3191].

$\text{RpCl} \rightarrow \text{camphène}$. Comparaison de différents modes de déchlorhydratation préconisés; le meilleur serait celui indiqué par Skita (*D. R. P.*, 230.761), qui donne 88 % de camphène. Pour l'oxydation, l'auteur emploie un excès (6 à 15 %) de mélange chromique. On détermine la fin de l'opération par titrage au sel de Mohr.

- (165) RITTER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, t. 35, p. 3322 [1933 II 2263].

Nouvelle synthèse du camphre. α pinène $\rightarrow \text{RpCl} \rightarrow \text{isobornyl aniline} \rightarrow \text{anile du camphre}$.

- (166) PIROCH. — *D. Ch. G.*, 1933, t. 66, p. 506 [1933 I 3598].

Mélange de stéréoisomères comme solvants de cryoscopie : chlorure de bornyle + chlorure d'isobornyle. — Bromure de bornyle + bromure d'iso, etc...

- (167) SNITTER. — *Bull. Inst. du Pin* (2), 1933, p. 178 [1934 I 541].

$\text{RpCl} \rightarrow \text{camphène}$ par phénate de K à 170°.

- (168) GES. F. CHEM. IND. IN BASEL. — *Schw. P.*, 163.004 [1934 II 843].

$\text{RpCl} \rightarrow \text{camphène}$.

- (169) TSUTOMU KUWATA. — *J. Soc. Chem. Ind. Japon*, Suppl., t. 37, p. 389 [1934 II 3252].

$\text{RpCl} \rightarrow$ camphène par l'aniline selon Lipp.

- (170) ANDREA GANDINI. — *Gazz. Chim. Ital.*, t. 64, p. 302 [1934 II 2826].

$\text{RpCl} + \text{Na} \rightarrow$ carbures : camphane, dibornyle, camphène, bornylène,

- (171) KNOLL et K. F. SCHMIDT. — *D. R. P.*, 583.565 [1934 I 947].

Préparation de bases organiques. Le bornéol, l'isobornéol et aussi les chlorures de bornyle et d'isobornyle sous l'action NH_3 donnent des corps hétérocycliques azotés.

- (172) SCHERING et KAILBAUM. — *D. R. P.*, 592.131 [1934 II 1531].

Préparation de formiates d'isobornyle et de bornyle par RpCl , acide formique et formiate de plomb. — Rendements : 75 % en produit contenant 100 % d'éthers. La saponification donne 70 % de bornéol, 30 % d'isobornéol.

- (173) GANDINI A. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1934, t. 64, p. 302 [1934 II 2826].

Action du sodium sur le chlorure de bornyle : outre le dibornyle et le camphène, il se forme du bornylène et du camphane.

- (174) W. E. HANFORD et G. W. PERKINS. — *Am. J. Pharm.*, 106.287, 93.1934 [1935 I 1934].

Préparation du camphre à partir du chlorure de bornyle.

- (175) YAGER W. A. et MORGAN S. O. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, t. 57, p. 2071 [1936 I 3492].

Transformation dans les dérivés du camphre et les corps chimiquement voisins.

- (176) BILMANN E., JENSEN K. et KNUTH E. — *Der Ch. G.*, 1936, t. 69, p. 1031.

« Sur un deutéro-2 camphane optiquement actif ». L'hydrolyse par l'eau lourde du chlorure de l. bornylmagnésium donne un camphre : $[\alpha_D]^{20} + 0^{\circ}40 \pm 0^{\circ}05$ (éther).

- (177) NAMETKIN S. S. et STRUGATSKI M. K. — *D. Ch. G.*, 1936, t. 69, p. 2272.

« Sur le benzylidène camphane ». Accessoirement, les auteurs ont été amenés à répéter la condensation de la benzaldéhyde avec le chlorure de bornylmagnésium.

- (178) GANDINI A. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1936, t. 66, p. 357.

« Sur la chloruration du camphane ». En milieu chloroformique et à la lumière solaire, elle donne du chlorure de bornyle puis du dichloro.2.3.camphane.

- (179) MEERWEIN et VORSTER. — *J. Prakt. Chem.*, 1936, t. 147, p. 83.

« Sur le chlorhydrate de pinène ». Le chlorhydrate d'Aschan, d'après ses propriétés et notamment la facilité de sa transposition en chlorure de bornyle, n'est pas une simple association moléculaire, mais bien le produit de la fixation d'HCl sur la double liaison du pinène.

- (180) BOUSSET R. — *Bull. Soc. Chim.*, 5^e série, t. 4, p. 368, 1937.

« Sur le magnésien du chlorhydrate de pinène ». Action de l'anhydride phtalique, puis du bromure d'éthylmagnésium.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

SYNTHÈSE ASYMÉTRIQUE

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 22 juillet 1937,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

Imprimerie BIÈRE, 18, rue du Peugue, Bordeaux (France). — 1937.
